



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Estudio cristalográfico de boratos y difosfatos con propiedades de conducción iónica

Alejandro Cárdenas Mancilla



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

20 MAIG 1994

ENTRADA
Nº 41

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA , MINERALOGIA

Y DEPOSITOS MINERALES

TESIS PRESENTADA

PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

P O R

Alejandro CARDENAS MANCILLA

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE BORATOS Y DIFOSFATOS CON
PROPIEDADES DE CONDUCCION IONICA

043 CARDENAS MANCILLA

DIRIGIDA POR :

Dr. Salvador GALI MEDINA

- 1994 -

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700194519

Agradecimientos

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, bajo la direcció del Dr. Salvador GALI I MEDINA.

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Salvador Galí, por su constante ayuda y disponibilidad en la elaboración de este trabajo.

Para los Drs. Xavier Solans y Joaquín Solans por su generosa colaboración.

A Xavier Alcobé, de la sección de difracción de rayos-x del Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona por su gran calidad humana y disposición.

Mi más sincero agradecimiento y cariño a todos los miembros del Departament de Cristal·lografia, Universitat de Barcelona por haberme "soportado" todos estos años.

A mis amigos Susana Valls y Francesc Guirado, por su simpatía y amistad.

Finalmente, agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia, en colaboración con el Instituto de Cooperación Iberoamericana de la Agencia Española de Cooperación Internacional, por otorgarme una Beca para la realización del trabajo de tesis.

INDICE

1. Introducción	1
Cápítulo 2. Aspectos generales sobre la cristalografía difractométrica aplicada a la resolución de estructuras cristalinas	
2.1 Introducción	4
2.2 Fundamentos del análisis estructural	5
2.3 Análisis estructural convencional de monocristales	12
2.3.1 Obtención de cristales únicos de tamaño adecuado y selección de un cristal con el fin de medir intensidades	12
2.3.2 Montaje del cristal en la cabeza goniométrica y determinación de los datos cristalográficos preliminares	14
2.3.3 Medida de las intensidades y reducción de datos	15
2.4 Solución de la estructura	16
2.4.1 Métodos directos	16
2.4.2 Desigualdades	17
2.4.3 Determinante de Karle-Hauptman	21
2.4.4 Invariantes o semi-invariantes de estructura	22
2.4.5 Ecuación de Sayre	27
2.4.6 Método de Multisolución	33
2.4.7 Método de Patterson	33
2.5 Afinamiento de la estructura	35
2.6 Aspectos geométricos de la estructura	38
Bibliografía	41

Capítulo 3. Propiedades, síntesis, estructura y espectros de infrarojo de $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ y $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	45
3.1 Introducción	45
3.2 Síntesis de $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ y $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	46
3.2.1 Consideraciones experimentales	47
3.2.2 Descripción y discusión de la estructura $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	48
3.2.4 Espectro infrarojo de $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	57
3.3.1 Descripción y discusión de la estructura $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	58
3.3.2 Cálculo de α , para las estructuras $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ y $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	67
3.3.3 Espectro infrarojo del $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$.	69
4. Conclusiones	70
Referencias	72
Capítulo 4. Estructura cristalina de difosfatos metálicos con propiedades de conducción iónica	75
4.1 Introducción	75
4.2 Síntesis de NaMHP_2O_7 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn) y $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.	76
4.3.1 Estudio de NaMHP_2O_7 mediante la Microsonda Electrónica	77
4.3.2 Morfología de los cristales NaMHP_2O_7 .	81
4.3.3 Parámetros de celdas de NaMHP_2O_7 .	85
4.3.4 Resolución estructural de la familia NaMHP_2O_7 .	86
4.3.5 Datos cristalográficos de la familia NaMHP_2O_7 .	87
4.3.5.1 $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$.	88
4.3.5.2 $\text{NaNiHP}_2\text{O}_7$.	94
4.3.5.3 $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$.	98

4.3.5.4 $\text{NaZnHP}_2\text{O}_7$	103
4.3.6 Discusión de las estructuras de NaMHP_2O_7	108
4.3.7 Comparación de la estructura NaMHP_2O_7 con estructuras de otros difosfatos de metal y sodio	117
4.3.7.1 Estructura polimórfica, $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$	117
4.3.7.2 Estructuras de compuestos NaMP_2O_7 , con $\text{M(III)} = \text{Al, Ti, Cr, Ga, Mo}$	119
4.4 Estructura del $\text{Na}_3\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	121
4.4.1 Caracterización química (EDAX) y morfología	121
4.4.2 Resolución de la estructura	122
4.4.3 Descripción y discusión de la estructura $\text{Na}_3\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	123
Conclusiones	134
Referencias	135
Capítulo 5. Dependencia de la temperatura de la distribución del Na en un monocristal de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$ mediante difracción de rayos - x.	138
5.1 Introducción	138
5.2 Conductores iónicos	139
5.3 Conductividad de electrolitos sólidos en relación con su estructura	143
5.4 Sistema de programas Prometheus	145
5.5 Factor de temperatura (T), densidad de probabilidad (PDF), densidad de probabilidad conjunta (JPDF) y potencial de una partícula (V) para movimiento armónico y anarmónico en cristales	147
5.5.1 Función $\text{PDF}(\mathbf{X})$ y su relación con $T(\mathbf{H})$	148
5.5.2 La función $\text{JPDF}(\mathbf{X})$	149
5.5.3 Utilidad de la $\text{PDF}(\mathbf{X})$ y $\text{JPDF}(\mathbf{X})$ en el análisis de estructuras	150
5.5.4 Relación entre el potencial $V(\mathbf{X})$ de un átomo y el factor de temperatura	

T(H)	151
5.5.5 Relación entre la PDF(X), JPDF(X) y el potencial V(X) de un átomo	151
5.5.6 Utilidad de la función V(X)	153
5.5.7 Métodos de cálculos de las contribuciones anarmónicas	153
5.6 Aplicación a la estructura NaCoHP ₂ O ₇ del Programa Prometheus	157
5.7 Resultados y discusión	166
5.8 Conclusiones	191
Referencias	194
Capítulo 6. Determinación de los coeficientes de expansión térmica de la composición NaCoHP ₂ O ₇	198
6.1 Introducción	198
6.2 Programa de Expansión	198
6.3 Estimación de los errores o variancias asociados a la determinación de la posición de los picos	199
6.4 Estimación de los errores o variancias en los coeficientes de expansión térmica	206
6.5 Descripción del Programa Expansión	207
Conclusiones	208
Apéndice	212
Descripción del fichero de entrada para el programa Expansión	213
Programa Expansión	210
Datos experimentales de entrada al Programa Expansión	225
Resultados obtenidos	225

1. INTRODUCCION

El origen de este trabajo se halla en la necesidad de caracterizar un gran número de compuestos sintetizados por el método hidrotermal en rangos de temperatura de hasta 600 °C y 10 MPa aproximadamente.

Las muestras incluían cristales en general muy pequeños, o polvo cristalino de boratos alcalinos, fosfatos, vanadatos y óxidos de diversos tipos.

Se realizó una caracterización química y cristalográfica de casi todos los productos, para seleccionar aquellos que por sus propiedades, por disponibilidad de buenos cristales o por su novedad merecía la pena investigar. En esta memoria se incluyen únicamente los trabajos seleccionados según los criterios citados, y no se incluye todo el trabajo previo de caracterización relativo a los restantes productos (óxidos y vanadatos, principalmente).

Existe un considerable interés en la búsqueda de nuevos materiales debido principalmente a sus aplicaciones tecnológicas. Byrappa y Shekar, (1992); Byrappa, Gopalakrishna y Galí, (1989); Byrappa, Gopalakrishna, Kulkarni y Galí, (1990); han sintetizado mediante la técnica hidrotermal diversos tipos de boratos alcalinos, y fosfatos de sodio y metal de transición que presentan una alta conductividad iónica (excepto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). El término de conducción iónica hace referencia a la observación del movimiento de iones a través de un sólido bajo la influencia de un campo eléctrico. Por lo tanto, masa y carga es transportada a través del sólido; a diferencia de la conductividad electrónica que transporta solamente carga eléctrica. Un conductor de iones se caracteriza por: a) los iones se mueven fácilmente y rápidamente en cristales con un alto grado de desorden posicional, b) sus radios

iónicos se ajustan a las secciones transversales de la trayectoria de conducción y tales trayectorias conectan entre sí sitios regulares de la red.

Los diversos cristales sintetizados por los autores mencionados los clasificamos en dos grupos, que son:

a) boratos:

- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y $\text{LiH}_2\text{B}_5\text{O}_9$

b) fosfatos:

- NaMHP_2O_7 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn) y $\text{Na}_2\text{AlH}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Monocristales de tetraborato de litio, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, atraen la atención a investigadores por ser piezoeléctrico, además, por sus peculiares propiedades elásticas que lo hace ser un promisorio receptor de ondas acústicas. Ha sido sintetizado utilizando diferentes técnicas en las que destacamos, la realizada mediante fusión de fase congruente en el sistema litio, óxido-boro, óxido por Krogh-Moe, 1961, quién fue el creador de este tipo de cristal; posteriormente con el método de Czochralski (Radaev, Muradyan, Malakhova, Burak y Simonov, 1989), y en 1992 por primera vez mediante la técnica hidrotermal. Es de interés saber si la técnica hidrotermal es capaz de producir monocristales con idénticas características que las de sus precursores.

En lo que respecta al monocristal, $\text{LiH}_2\text{B}_5\text{O}_9$, sus primeros estudios no estructurales realizados, indican una alta conductividad iónica de litio ($10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Estos resultados fueron obtenidos a través de las mediciones de impedancia a 573 K. En este cristal de momento, nos interesaba resolver la estructura, y luego estudiar su estructura a diferentes temperaturas (capítulo 3).

La familia, NaMHP_2O_7 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn) es isoestructural y de acuerdo

a los estudios de impedancia presentan una alta conductividad iónica. Nosotros hemos resuelto la estructura y llevado a cabo estudios de la estructura a temperaturas de 300 K y 423 K, con afinamientos convencional y anarmónicos en el caso de la estructura de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$. Para realizar el afinamiento no convencional hemos utilizado el sistema de programas PROMETHEUS (Zucker, Perenthaler, Khus, Bachmann y Schulz, 1982). Hemos elegido $M = \text{Co}$ debido a que disponíamos de una mayor cantidad de monocristales. Para el resto de la familia hemos realizado afinamientos convencionales (capítulos 4 y 5).

Del monocristal $\text{Na}_2\text{AlH}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, hemos resuelto la estructura y afinado convencionalmente.

Finalmente, hemos escrito un programa en FORTRAN77 que determina los coeficientes de expansión térmica a partir de las posiciones de los máximos de difracción de polvo, obtenidos a dos temperaturas diferentes. Dicho programa se ha aplicado a la determinación de la expansión térmica del $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, y la orientación del elipsoide representativo. Para la determinación de los centros de gravedad de los picos nos hemos apoyado en programas de análisis de perfil, cuando la superposición de picos era importante.

Los datos macroscópicos de expansión térmica se pueden correlacionar con los valores del potencial de un átomo, obtenidos del afinamiento anarmónico a diversas temperaturas. En el caso triclinico esa correlación es bastante problemática, tal como se discute en el capítulo 6.

CAPITULO 2. ASPECTOS GENERALES SOBRE LA CRISTALOGRAFIA DIFRACTOMETRICA APLICADA A LA RESOLUCION DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

2.1 INTRODUCCION

Al irradiar una muestra con radiación de rayos - x, se produce una dispersión del haz incidente, debido a los procesos de interacción radiación-materia. Esta radiación difundida que emerge de la muestra se puede clasificar en componentes coherente e incoherente y, también, en elástica e inelástica. La difracción automática de monocristal con radiación de rayos - x, se ocupa de la medida de la radiación difundida elástica y coherente, la cual puede proporcionar una imagen del orden tridimensional de un monocristal.

Como la distribución de la densidad electrónica en la celda elemental es la transformada de Fourier de los factores de estructura, los cuales pueden ser obtenidos midiendo la intensidad de los haces difractados y sus fases calculadas a partir de los métodos Directos o de Patterson, el análisis estructural se ha convertido en una de las técnicas más precisas para recoger información sobre estructuras de interés científico gracias a disponer actualmente de difractómetros automáticos y potentes ordenadores.

Cuando el objetivo del análisis estructural es conocer cómo se deforma la densidad electrónica como consecuencia de la interacción del enlace (análisis de la deformación de la densidad electrónica), es necesario entonces superar una serie de dificultades experimentales y recurrir a procedimientos de cálculo más sofisticados que los usados cuando el objetivo es únicamente conocer la geometría molecular. En este capítulo realizaremos una descripción breve del último caso.

2.2 FUNDAMENTOS DEL ANALISIS ESTRUCTURAL

Del descubrimiento de la difracción de los rayos - x en los cristales (Friedrich et. al., 1912), surgió la teoría de Bragg (1915) de que, debido a la naturaleza periódica de la distribución atómica en los cristales, y al hecho de que la radiación interacciona con los electrones que existen en el cristal, es posible deducir la densidad electrónica a partir de las intensidades difractadas. Esta propiedad fue luego utilizada para determinar la posición de los átomos en los cristales e incluso la estructura geométrica.

Algunas de las ecuaciones fundamentales más importantes de la cristalografía estructural son:

$$I(\mathbf{H}) \propto |F(\mathbf{H})|^2 \quad [1]$$

$$F(\mathbf{H}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) dV$$

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j f_j(\mathbf{H}) T_j(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad [2]$$

$$\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})| \exp i\phi(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad [3]$$

donde \mathbf{H} es un vector de la red recíproca, \mathbf{r} es el vector de posición en el espacio directo del elemento de volumen, $F(\mathbf{H})$ es el factor de estructura, $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, y

$$F_j(\mathbf{H}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad [4]$$

es el factor de difusión atómico (factor de forma) del átomo j que para átomos esféricos toma la forma

$$f_j = 4\pi \int \rho(r) r^2 \frac{\sin Hr}{Hr} dr \quad [5]$$

donde H y r son distancias radiales en el espacio recíproco y en el espacio real, respectivamente.

Si la misma densidad de electrones estuviera concentrada en el origen, donde $r = 0$, entonces en la integral [5] solamente $Hr = 0$ hubiera contribuido en el integrando. En este límite, $(\sin Hr)/Hr = 1$, y para cualquier valor de H

$$f_j = 4\pi \int \rho(r) r^2 = Z \quad [6]$$

que es el número de electrones atómicos. Dado que la distribución electrónica de un átomo ocupa un volumen finito (de tamaño comparable con la longitud de onda de los rayos x utilizados), los factores atómicos de difusión exhiben una dependencia angular importante: su valor decae al aumentar el ángulo de difusión (o el módulo de \mathbf{H}). En la Fig. 2.1 se observa esta dependencia angular para rayos x , electrones y neutrones (difusión magnética). En cambio, en la difusión nuclear de neutrones, al ser

tamaño nuclear muy inferior a la longitud de onda de los neutrones, los centros difusores pueden considerarse puntuales y, en consecuencia, el factor de difusión es constante. De acuerdo con este factor, es evidente que los átomos de alto número atómico tendrán un gran peso en los factores de estructura, mientras que los átomos ligeros tienen una escasa contribución ante ellos. Así, los átomos como el hidrógeno, tendrán una mayor contribución, para valores de $(\sin \Theta)/\lambda$ pequeños.

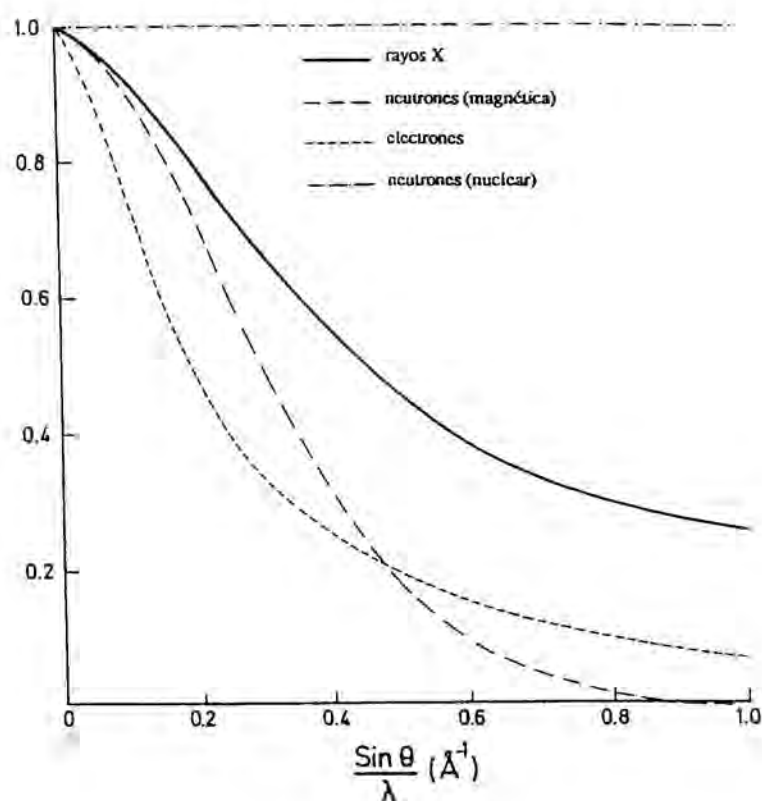


Fig. 2.1 Factores atómicos de difusión normalizados

Nosotros hemos supuesto que en la ecuación [2], el factor de difusión está representado por un número real, lo cual no siempre es verdad. Si la frecuencia del haz incidente de rayos - x, es próxima a la frecuencia natural de un tipo de átomo, ocurre un cambio de fase anómalo en los átomos difusores de este tipo, hecho que se le denomina «difusión anómala o dispersión». La difusión es anómala en el sentido de que la corrección debe ser aplicada sobre el factor de difusión normal, lo cual está representado por la expresión

$$\bar{f}_o^{anóm} = \bar{f}_o + \Delta \bar{f}' + i \Delta \bar{f}'' = \bar{f}' + i \Delta \bar{f}'' \quad [7]$$

donde \bar{f}_o es el factor de difusión normal, $\Delta \bar{f}'$ es el término de corrección real (generalmente negativo), y $\Delta \bar{f}''$ es la componente imaginaria (Cooper, 1977).

El factor T, denominado factor de temperatura del átomo j, en la ecuación [2], considera que los átomos en los cristales no están quietos sino que vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio y la amplitud de las vibraciones aumenta con el incremento de temperatura, reduciendo así las intensidades de difracción (Debye 1913). La amplitud de la vibración de un átomo no sólo depende de la temperatura, sino que también de su masa, del tipo de enlace con otros átomos u otras fuerzas. En general, esta amplitud, aumenta o disminuye en función de la temperatura del sólido. El efecto de esta contribución del movimiento térmico es el de aumentar el tamaño efectivo del átomo, produciendo un decaimiento más rápido del factor de difusión. Esta modificación puede realizarse de dos formas:

a) Considerando que todos los átomos vibran de forma isotrópica, lo que podremos representar como esferas, de modo que el factor térmico toma la forma:

$$T_j(\mathbf{H}) = \exp(-8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \sin^2 \theta_H / \lambda^2) \quad [8]$$

donde $\langle u^2 \rangle$, es desplazamiento cuadrático medio (m.s.d.) del átomo j , con dimensiones de \AA^2 . Se observa de ecuación [8] que el factor térmico en su aproximación isotrópica decrece exponencialmente cuando aumenta el ángulo de difracción.

El volumen de la esfera permite calcular la probabilidad media de permanencia del átomo. La densidad de probabilidad de encontrar al átomo j en un elemento de volumen $(du)^3$ separado por u de la posición de equilibrio es

$$PDF(u) = (2\pi \langle u_j^2 \rangle)^{-3/2} \exp\left(-\frac{u^2}{2 \langle u_j^2 \rangle}\right)$$

(ver, por ejemplo, Willis y Pryor, 1975)

b) El caso más general, en el cual este movimiento vibratorio es anisotrópico, para algunos o todos los átomos. En este caso los desplazamientos cuadráticos medios no son iguales en todas las direcciones y si estos desplazamientos no son muy grandes el movimiento puede ser descrito, en la aproximación armónica, por una matriz U simétrica de 3×3 . El factor de temperatura anisotrópico toma la forma para cada átomo j (matriz del cuadrado medio del desplazamiento),

$$T_j = \exp(-2\pi^2 \mathbf{H}^T U_j \mathbf{H}) \quad [9]$$

donde la cantidad $\mathbf{H}^T U \mathbf{H}$ es una función cuadrática general del desplazamiento que describe una elipsoide, el elipsoide de vibración térmica, donde su volumen permite

determinar la probabilidad de encontrar el átomo cuando se desliza de su posición de equilibrio. Los términos U_i representan los desplazamientos cuadráticos medios en la dirección los ejes del cristal y U_{ij} ($i \neq j$) la orientación del elipsoide. Si un átomo se encuentra en una posición especial, es decir en algún elemento de simetría de la red, sus desplazamientos cuadráticos medios U_i quedan reducidos a 4, 3, 2, ó 1 coeficientes independientes. Los elipsoides generados por el programa ORTEP (Johnson, 1965) representan la superficie de la densidad de probabilidad constante y engloban un porcentaje definido de probabilidad, el 50 por 100 por ejemplo, del átomo. En este caso, la densidad de probabilidad de encontrar el átomo desplazado $[u_x, u_y, u_z] = \mathbf{u}$ respecto de su posición de equilibrio es

$$PDF(\mathbf{u}) = \left(\frac{\det U_{ij}^{-1}}{8\pi^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}^T U_{ij}^{-1} \mathbf{u} \right)$$

y la superficie de probabilidad constante es un elipsoide que se puede expresar como $\mathbf{u}^T U_{ij}^{-1} \mathbf{u} = c^2$. Por ejemplo, para $c = 1.5382$, obtenemos el elipsoide cuya probabilidad de englobar el átomo es un 50%.

Las ecuaciones [1]-[5] nos muestran que las amplitudes de los factores de estructura $F(\mathbf{H})$ pueden obtenerse a partir de las intensidades $I(\mathbf{H})$ de los haces difractados. El conocimiento de estas amplitudes y de las fases, $\phi(\mathbf{H})$, permite el cálculo de la distribución $p(\mathbf{r})$ de la densidad electrónica en la celda elemental mediante la ecuación [3]. Localizando los puntos de máxima densidad es posible tener una visión de la disposición atómica y deducir las coordenadas atómicas en la celda unidad a partir de las posiciones de los centroides de máxima densidad.

Es importante considerar en el cálculo de la distribución de la densidad electrónica en la celda elemental con la ecuación [3] que la sumación debería extenderse y comprender todos los valores de \mathbf{H} desde $-\infty$ a $+\infty$ pero únicamente conocemos los valores correspondientes a las intensidades medidas. A este efecto se le llama comúnmente «error de terminación de series», lo cual produce máximos falsos en la distribución experimental de la densidad electrónica. Para corregir este efecto los parámetros que definen el orden y la distribución se ajustan a partir de procedimientos de mínimos cuadrados y permiten (Hughes, 1941) obtener mejores acuerdos entre los valores calculados de $F_o(\mathbf{H})$ y los valores observados de los factores de estructura $F_o(\mathbf{H})$.

La dificultad de toda determinación estructural consiste en que, si bien los factores de estructura observado, $F_o(\mathbf{H})$ son experimentalmente accesibles de las intensidades de los haces difractados, ecuación [1], no hay información experimental directa acerca de las fases, $\phi(\mathbf{H})$, de los factores de estructura. Sin embargo la información está oculta en las intensidades. El problema que representa extraer esta información de las intensidades (problema de las fases) fue solucionado utilizando métodos de prueba y error en los casos de estructuras muy simples. Posteriormente, la función de Patterson (Patterson, 1935), hizo posible conocer la distribución de los vectores interatómicos, y por lo tanto permitió determinar estructuras más complejas, cuando en ellas existe un número limitado de átomos pesados. La verdadera revolución en este campo fue debida a los «Métodos Directos», los cuales se basan en la posibilidad de extraer información probabilística de las fases a partir de las intensidades, convirtiéndose en la técnica más difundida para resolver estructuras cristalinas.

2.3 ANALISIS ESTRUCTURAL CONVENCIONAL DE MONOCRISTALES.

Desarrollaremos una serie de procedimientos experimentales y de cálculo que eventualmente nos conducen a poder resolver la distribución de los átomos en la celda unidad en términos de coordenadas atómica.

Este análisis se desarrolla en una serie de etapas:

2.3.1 Obtención de cristales únicos de tamaño adecuado y selección de un cristal con el fin de medir intensidades.

Esta es una de las etapas más críticas porque el éxito del análisis depende, ciertamente, en saber escoger el cristal adecuado. Si no se dispone de un buen cristal, pero si de polvos cristalinos, es posible aún de resolver en determinados casos la estructura utilizando la técnica de difracción de polvo, en donde también es posible de aplicar los métodos de Patterson o Directos y afinarlas posteriormente con el método de Rietveld (Rietveld, 1967, 1969).

Se han desarrollado diversas técnicas para preparar cristales, siendo la utilizada en nuestros cristales la Hidrotermal (Byrappa, et. al.1989).

Un buen monocristal no debe estar fracturado ni haber sido deformado, tampoco maclado, es decir, formado por dos o varios subcristales, lo cual se pone de manifiesto observando si extingue correctamente al girarlo en la platina de una lupa dotada de luz polarizada, además, también es necesario hacer análisis morfológicos. En general es mucho más importante la apariencia límpida y cristalina de los cristales que no de su aspecto externo.

El conocimiento detallado de la forma del cristal puede ser útil para la corrección de absorción. Esta corrección es posible de realizar si al cristal se le da una forma esférica o cilíndrica (International tables for x - ray Crystallography, 1959) o bien cuando su forma y tamaño es conocida, definiendo exactamente su orientación con respecto al haz incidente y difractado, y calculando el decrecimiento de la intensidad para los diferentes caminos recorridos por ellos (un procedimiento adecuado para este cálculo se encuentra en SHELX76 (Sheldrick, 1976), de acuerdo con la ecuación:

$$I = I_0 \exp(-\mu r) \quad [10]$$

donde I_0 e I son las intensidades antes y después de la corrección de absorción, r es la longitud de la trayectoria y μ es el coeficiente de absorción.

Se han desarrollado métodos empíricos para corregir la absorción. Uno es el llamado Ψ -SCAN (North, et. al., 1968) que se basa en la medida de la variación de la intensidad de la reflexión axial cuando el cristal gira alrededor del eje del goniómetro. Otro método (Walker, et. al., 1983) consiste en tener en cuenta la absorción de la superficie, y se basa en las diferencias entre los factores de estructura observados y calculados a partir de las funciones de las series de Fourier de los ángulos polares formados por los haces incidente y difractado.

Si se desprecia la corrección de absorción en cristales con alto coeficiente de absorción ($\mu \sigma > 0.4$, con σ = diámetro del cristal en cm) se reducirá la precisión de la estructura y se magnificarán los parámetros de agitación térmica anisotrópica.

2.3.2 Montaje del cristal en la cabeza goniométrica y determinación de los datos

cristalográficos preliminares.

El cristal seleccionado se suele realizar fijándolo en un extremo de un capilar delgado. Los adhesivos más adecuados son los de endurecimiento rápido y deben ser muy rígidos para evitar futuras evoluciones de la orientación del cristal. El cristal, situado en su soporte, se fija en el extremo de un cabezal goniométrico o encerrado en un capilar de tipo Lindemann. Observando a través del visor se centra primero en alzada, y luego por desplazamientos transversales girando cada vez 90° en ϕ (Figura 2.2)

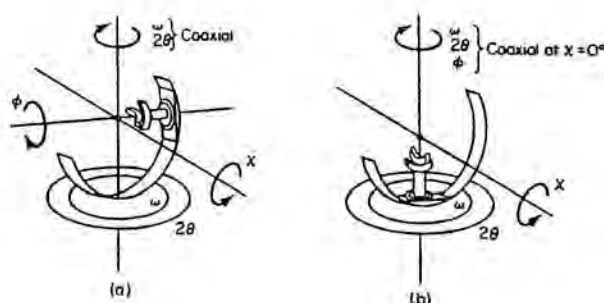


Fig. 2.2 Esquema de un difractómetro de cuatro círculos: a) $\chi = 90^\circ$ b) $\chi = 0^\circ$

Una vez centrado el cristal en el difractómetro, se procede a la exploración del espacio recíproco y deduciéndose posteriormente las constantes de la red, mediante los programas de soporte del difractómetro. Esta etapa, conjuntamente con el análisis de la distribución de las intensidades en el espacio recíproco es crítica, y es el punto de partida para asignar un grupo espacial, y no es raro el caso en el que los errores cometidos en este punto influyan negativamente en los pasos siguientes y no permitan solucionar y afinar una estructura (Baur, et. al., 1986). La elección incorrecta

del grupo espacial es particularmente preocupante cuando no se reconoce un centro de simetría presente en la estructura, siendo entonces el afinamiento lento y erróneo y los parámetros derivados incorrectos (Jones, 1984).

2.3.3 Medida de las intensidades y reducción de datos

Se miden las intensidades utilizando un contador de fotones de rayos - x. Una buena regla es recoger los datos que correspondan a regiones del espacio recíproco mayores que la unidad asimétrica, ya que al eliminar los datos equivalentes en las estructuras no-centrosimétricas, no sería posibles determinar la estructura absoluta (Bijvoet, et. al., 1951). Es importante tener en cuenta que la temperatura influye en las intensidades y por ello influye en la distribución de la densidad electrónica. Según la ecuación [8], si se miden las intensidades a baja temperatura, se reduce el valor de $\langle u^2 \rangle$, y por tanto aumentan las regiones del espacio recíproco que pueden ser medidas. De esta manera se aumenta también el número de datos considerados y en consecuencia aumenta la precisión de los resultados.

Una vez obtenidas las intensidades, se procede al cálculo de los factores de estructura observados corregidos de los efectos Lorentz, polarización y absorción. Si se expresa la proporcionalidad de la ecuación [1] en la forma $|F(H)| = (K|I(H)/L_p)^{1/p}$. Aquí p , es el factor de polarización y está dado por,

$$p = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad [11]$$

este factor, toma en cuenta la polarización parcial del haz difractado y no depende del método de registro de datos, excepto si se utiliza un monocromador, en cuyo caso es

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta'}{1 + \cos^2 2\theta'}$$

siendo θ' el ángulo de Bragg en el monocromador.

L , es el factor de Lorentz, que es debido a la técnica de medida y es igual a:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad [11]$$

cuando se realiza el denominado w-scan.

El término K , se denomina factor de escala, y depende del tamaño del cristal, intensidad del haz y de constantes fundamentales. Generalmente se omite de los cálculos de reducción de datos.

Anteriormente nos hemos referido a las correcciones de absorción.

2.4 Solución de la estructura

Se emplean los métodos directos cuando los números atómicos de los átomos distintos del hidrógeno, no difieren mucho entre sí, y los métodos de Patterson cuando existe un átomo pesado. Los programas más efectivos y utilizados son MULTAN (Main, et. al., 1980), SHELX86 (Sheldrick, 1985), DIRDIF (Beurskens, et. al., 1980), SIR88 (Burla, et. al, 1989), etc.

2.4.1 Métodos directos

La base teórica de los métodos directos sobre la determinación de las fases, requiere que la función densidad electrónica, cumpla con ciertos requisitos:

- real
- continua
- positiva: $\rho(r) \geq 0$
- concentrada en regiones aproximadamente esféricas, que llamaremos átomos
- no solapamientos de regiones atómicas

Aunque no pueda garantizarse teóricamente la existencia y unicidad de solución, en la práctica suele ser posible determinar un modelo estructural y no se encuentran estructuras falsas que, además de los requisitos anteriores, cumplan con un criterio adicional de aceptación: presentar una estereoquímica razonable tanto en lo referente a las distancias moleculares y ángulos como a la cohesión molecular (Bunn, 1961).

Una de las etapas importantes en los métodos directos es la elección del origen, aunque en la aplicación habitual pueda incluso pasar desapercibida. Una vez que están establecidas las relaciones de fases entre los factores de estructura, hay que fijar un origen en la celda a fin de eliminar la indeterminación de las fases ligada con la elección de dicho origen.

Resultados detallados de la teoría de los métodos directos han sido publicados en muchos artículos los cuales usan un formulismo matemático complicado. Nosotros haremos una descripción breve de algunas técnicas.

2.4.2 Desigualdades

En 1948 Harker y Kasper usan la desigualdad de Cauchy-Schwarz para establecer relaciones entre los factores de estructura que permitan calcular con cierta probabilidad las fases asociadas a estos factores de estructura. La ecuación de Cauchy-Schwarz es:

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad [12]$$

donde a y b pueden ser cantidades reales o complejas.

Esta desigualdad se aplicará a los factores de estructura corregidos de la disminución en θ , siendo el factor estructura unitario particularmente útil, $U(\mathbf{H})$, que se define por

$$U(\mathbf{H}) = \frac{F(\mathbf{H})}{\sum_{j=1}^N f_j} = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad [13]$$

los f en ecuación [13], son los factores de difusión reales de los átomos que incluyen el factor de temperatura, n_j ; es el factor de difusión unitario asociado al átomo j , permanecerá constante sobre todo el espacio recíproco si la estructura tiene átomos de igual peso atómico, o cercanos. Se expresa como:

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j}$$

En el caso de que la estructura posea un centro de simetría la ecuación [13], toma la forma

$$U(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad [14]$$

Si hacemos $a = \sqrt{n}$, y $b_j = \sqrt{n} \cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)$ y aplicamos la desigualdad de Cauchy-Shwarz se obtiene

$$|U(\mathbf{H})|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \left(\sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j \right) \quad [15]$$

haciendo la transformación $2\cos^2\theta = 1 + \cos 2\theta$ y $\sum n_j = 1$, se tiene

$$|U(\mathbf{H})|^2 \leq 1/2 (1 + U(2\mathbf{H})) \quad [16]$$

que puede utilizarse para predecir el signo de $U(2\mathbf{H})$. En efecto, si $|U(\mathbf{H})| = 0.6$ y $|U(2\mathbf{H})| = 0.5$, la desigualdad sólo se verifica para $U(2\mathbf{H})$ positivo. Procediendo de una manera similar, se pueden deducir las desigualdades para cada elemento de simetría de cada grupo espacial. Algunos resultados, se muestran en la Tabla 2.1.

TABLA 2.1 Desigualdades de Harker-Kasper: limitaciones de $|U(\mathbf{H})|$ debido a seis elementos de simetría.

Elemento de simetría, paralelo a \mathbf{c} .	Limitaciones

1	$ U(H) ^2 \leq 1$
$\bar{1}$	$ U(H) ^2 \leq 1/2 + 1/2 U(2H)$
2	$ U(H) ^2 \leq 1/2 + 1/2 U(2h, 2k, 0)$
$\bar{2} = m$	$ U(H) ^2 \leq 1/2 + 1/2 U(0, 2k, 0)$
a	$ U(H) ^2 \leq 1/2 + 1/2 (-1)^l U(0, 0, 2l)$
2 ₁	$ U(H) ^2 \leq 1/2 + 1/2 (-1)^l U(2h, 2k, 0)$

Aunque es posible obtener otras desigualdades, por ejemplo, a través de la suma o diferencia de factores de estructuras unitarios, su uso práctico está limitado debido a que conducen a resultados satisfactorios sólo si las amplitudes de los factores de estructura son elevados, lo cual, por cierto no es común. Su uso está limitado a cristales con pocos átomos en la unidad asimétrica ($N < 6$) (Hughes, 1949). El origen se puede elegir en diferentes posiciones para cada grupo espacial (Okaya, et. al., 1952; Lonsdale, et. al., 1954).

2.4.3 Determinante de Karle-Hauptman (1950)

El determinante de Karle-Hauptman, es un determinante de orden $n+1$ de la forma

$$\begin{vmatrix} U(0) & U(-H_1) & U(-H_2) & \dots & U(-H_n) \\ U(H_1) & U(0) & U(H_1-H_2) & \dots & U(H_1-H_n) \\ U(H_2) & U(H_2-H_1) & U(0) & \dots & U(H_2-H_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U(H_n) & U(H_n-H_1) & U(H_n-H_2) & \dots & U(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad [17]$$

De la condición de que la densidad electrónica, $\rho(r) \geq 0$, se puede obtener que cualquier determinante semejante al de ecuación [17] es necesariamente no negativo (Teorema de Herglotz).

Para $U(H)$ centrosimétricos, se cumple $U(H) = U(-H)$ y restringiendo el orden del determinante a 2, se tiene

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-H) & U(2H) \\ U(H) & 1 & U(-H) \\ U(2H) & U(H) & 1 \end{vmatrix} = 1 + 2U(H)^2 U(2H) - U(2H)^2 - 2U(H)^2 \geq 0 \quad [18]$$

a partir de este resultado, se puede deducir la ecuación de desigualdad de Harker-Kasper, dada por la ecuación [16]. De manera similar es posible deducir todas las desigualdades de Harker-Kasper e infinitas más.

2.4.4 Invariantes o semi-invariantes de estructura

El cambio de origen arbitrario no afecta a las amplitudes de los factores de estructura, pero pueden modificarse las fases drásticamente. En efecto, para un origen O en la celda, los N átomos tienen vectores de posición \mathbf{r}_j , entonces el factor de estructura viene expresado por

$$F_O = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad [19]$$

Si en lugar del origen O , elegimos otro origen O' de la celda, los vectores de posición atómicos serán ahora $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{OO}'$ y el factor de estructura será:

$$F_{O'} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}') = \left(\sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{OO}') \quad [20]$$

o bien:

$$F_{O'}(\mathbf{H}) = F_O(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{OO}') \quad [21]$$

y, finalmente se tiene:

$$\begin{aligned} |F_{O'}(\mathbf{H})| &= |F_O(\mathbf{H})| \\ \phi_{O'}(\mathbf{H}) &= \phi_O(\mathbf{H}) - 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{OO}' \end{aligned} \quad [22]$$

es decir, las amplitudes del factor de estructura es independiente del origen elegido, pero no su fase asociada.

Existen sin embargo, ciertas combinaciones de fases que no alteran su valor aunque el origen sea elegido arbitrariamente, estos son los denominados «invariante de estructura», ó que no cambian con orígenes alternativos que poseen las mismas características de simetría, éstos, constituyen los «semi-invariantes de estructura» (Hauptman, et. al., 1953).

Entre los invariantes de estructura, uno de los más importante es

$$\phi_n = \phi(H_1) + \phi(H_2) + \dots + \phi(H_n) \quad [23]$$

donde

$$H_1 + H_2 + \dots + H_n = 0 \quad [24]$$

es decir, la suma de las fases de n reflexiones cuyos índices suman cero es invariante para cualquier grupo espacial. Como ejemplo, está el caso de las fases triples

$$\phi_3 = \phi(H_1) + \phi(H_2) + \phi(\overline{H_1} + \overline{H_2}) \quad [25]$$

estas fases sumarán un valor constante que no es posible de especificar a priori con independencia del origen y de las amplitudes de los factores de estructura.

El problema de que a las reflexiones se les puedan asignar fases, ha sido estudiado por Lonsdale et. al., 1954 y Hauptman, et. al., 1959. Nosotros nos limitaremos a los grupos espaciales centrosimétricos, primitivos, en los sistemas triclinico, monoclinico y ortorrómbico. Por ejemplo, el grupo $P\overline{1}$ tiene ocho centros de simetría distintos en una celda elemental que pueden ser elegidos indiferentemente

$(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$. Como los posibles cambios de fase ocurren para π y 2π , nos interesa saber si el producto escalar $\mathbf{H} \cdot \mathbf{OO}'$ es entero o múltiplo de $1/2$. Todas las reflexiones pueden agruparse en ocho categorías, denominada «grupos de paridad», que es un conjunto de factores de estructura cuyos tres índices son impares o pares o ambos. Se puede calcular el cambio de fase para cada categoría si el origen es transferido de $(0,0,0)$ a uno de los restantes posiciones posibles. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Paridad de \mathbf{H} .

N°	Origen	PPP	IPP	PIP	PPI	IIP	IPI	PII	III
1	0, 0, 0	+	+	+	+	+	+	+	+
2	1/2, 0, 0	+	-	+	+	-	-	+	-
3	0, 1/2, 0	+	+	-	+	-	+	-	-
4	0, 0, 1/2	+	+	+	-	+	-	-	-
5	1/2, 1/2, 0	+	-	-	+	+	-	-	+
6	1/2, 0, 1/2	+	-	+	-	-	+	-	+
7	0, 1/2, 1/2	+	+	-	-	-	-	+	+
8	1/2, 1/2, 1/2	+	-	-	-	+	+	+	-

Aunque el signo de una reflexión no se conoce, este se puede fijar si la reflexión es semi-invariante (una reflexión que no sea del tipo PPP) a nuestra elección. Por ejemplo, una reflexión del grupo paridad III al cual se le da el signo \underline{a} , este signo permanecerá si transformamos la estructura por uno de los cambios de orígenes, 1, 5, 6, ó 7. Sea \underline{b} el signo de una segunda reflexión, del grupo paridad PII relativo al origen 1, al cual se le puede elegir como signo $+\underline{b}$ ó $-\underline{b}$. Si elegimos $+\underline{b}$ se puede realizar un cambio de origen con 1 ó 7 (ver Figura 3 a); si es $-\underline{b}$, entonces se puede aplicar un cambio de origen con 5 ó 6. Con una tercera reflexión del grupo paridad IPI. Para la fase inicial \underline{c} , podemos elegir $+\underline{c}$ ó $-\underline{c}$. Si nosotros estamos en la

IPI. Para la fase inicial \underline{c} , podemos elegir $+\underline{c}$ ó $-\underline{c}$. Si nosotros estamos en la trayectoria de cambios de origen 1 ó 7 ($+\underline{b}$ fuese elegido), entoces $+\underline{c}$ no cambiaría el origen, lo cual quiere decir que establecemos como origen 1. Si elegimos $-\underline{c}$, entoces el origen debe ser 7. En la trayectoria de cambio de origen 5 ó 6, ($-\underline{b}$ fuese elegido), una elección de $+\underline{c}$ require el origen 6, mientras que si fuese $-\underline{c}$, entonces el origen 5 debe ser usado. Por lo tanto, para una combinación de signo de la segunda y tercera reflexión relativa a la primera, hay un origen consistente con la combinación de signo dada. La Figura 3 b muestra el caso en que un grupo de paridad no puede ser usado para fijar el origen.

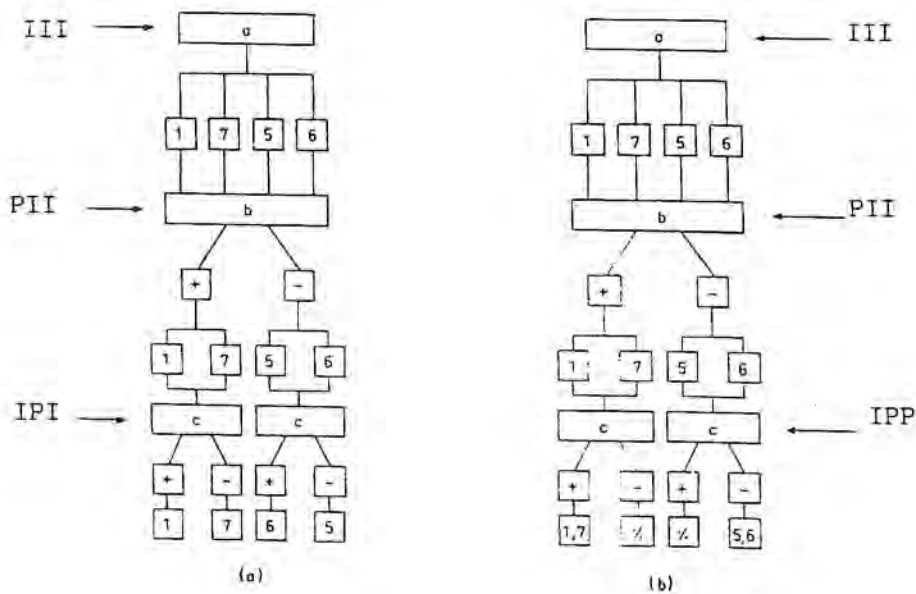


Fig. 2.3 Cambio de origen: a) combinación permitida b) combinación prohibida

Este procedimiento se puede simplificar con la ventaja que incluye además de los grupos espaciales indicados anteriormente, se agregan los acéntricos, primitivos, de la clase 222. En este caso que estamos analizando, un trío de reflexiones a las que

arbitrariamente se puede utilizar para la definición del origen, H_1 , H_2 , H_3 , es posible, si y sólo si, sus vectores paridad son linealmente independientes; ó si el determinante formado con los índices de las tres reflexiones (módulo 2) es igual ± 1 :

$$D(H_m) = \begin{vmatrix} h_1(m) & k_1(m) & l_1(m) \\ h_2(m) & k_2(m) & l_2(m) \\ h_3(m) & k_3(m) & l_3(m) \end{vmatrix} = \pm 1 \quad [26]$$

en que, $H(m)$ está dado por:

$$H(m) = H \bmod m \quad \text{con} \quad m = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \quad [27]$$

La técnica de reducción módulo 2 se usa para describir las propiedades de los enteros impar y par. Si n es impar, $n \bmod 2 = 1$; si n es par, $n \bmod 2 = 0$.

Además del problema de fijar el origen, se debe considerar otro aspecto en el caso de estructuras no céntricas, que es el de fijar el enantiomorfo, es decir, orientar una estructura no centrosimétrica en el espacio. Si se cumple la ley de Friedel, dos estructuras que difieren sólo por un centro de simetría no son distinguibles desde las intensidades medidas. Por lo tanto, una vez fijado un origen, único, la fase que tome un valor ϕ para una estructura, adopta el valor $-\phi$ para la estructura enantiomorfa. Resulta así que si ϕ es igual a cero ó π no sufren modificación, pero si la sufren, en otro caso. Para fijar una de las enantiomorfos, en principio se puede realizar restringiendo la fase de una reflexión que sea significativamente diferente de 0 ó π a un valor $\pi/2$.

2.4.5 Ecuación de Sayre

La ecuación de Sayre (Sayre, 1952), constituye una de las fórmulas básicas de los métodos directos. Se puede deducir haciendo uso de un modelo estructural simplificado, en el cual, los átomos reales se reemplazan por átomos puntuales, sin movimiento térmico, de manera que en la densidad electrónica no existe solapamiento entre parejas de átomos. Para este modelo se van a introducir los factores de estructura normalizados, los cuales se definen como (Karle et. al. 1956):

$$E^2(\mathbf{H}) = \frac{U^2(\mathbf{H})}{\langle U^2(\mathbf{H}) \rangle} = \frac{|F(\mathbf{H})|^2}{\left(\sum_{j=1}^N F_j^2 \right) \cdot \epsilon} \quad [28]$$

En la ecuación [28], ϵ es un entero que generalmente es 1, que puede tomar otros valores para ciertos tipos de reflexiones en determinados grupos espaciales (Iwasaki et. al. 1977; International Tables 1959).

El promedio de $\langle E \rangle$ es

$$\langle E^2 \rangle = 1$$

La distribución de los valores de $|E|$ es en principio independiente del volumen y del contenido de la celda unitaria, pero es dependiente de la presencia o ausencia de un centro de simetría del grupo espacial. La Tabla 2.3 da algunos valores teóricos que permiten decidir si una estructura es ó no centrosimétrica.

Tabla 2.3 Algunos valores teóricos concernientes a la distribución de factores de estructura normalizados.

	Centrosimétrica	Acéntrico
$\langle E' \rangle$	1.000	1.000
$\langle E \rangle$	0.798	0.836
$ E' - 1 $	0.968	0.736
$ E > 1$	32.0%	36.8%
$ E > 2$	5.0%	1.8%
$ E > 3$	0.3%	0.01%

La principal dificultad en el cálculo de E a partir de datos experimentales, se debe a los factores de escala y temperatura. Para resolver esta situación, Wilson, (1942), emplea la hipótesis de un parámetro térmico isotrópico, B , igual para todos los átomos, con lo cual se obtiene, de acuerdo con [1] y [8]

$$\bar{I}_f = K \sum_{i=1}^N f_{oi}^2 \exp(-2B(\sin^2\theta)/\lambda^2)$$

donde f_{oi} es el factor de difusión del átomo en reposo i , \bar{I}_f es el promedio de la intensidad observada corregida de los efectos de $1/L_p$ y $B = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle$. Asumiendo que B es igual para todos los átomos y sacando logaritmos

$$\ln\left(\frac{\bar{I}_r}{\sum_{i=1}^N f_{oi}^2}\right) = \ln K - \frac{2B(\sin^2\theta)}{\lambda^2}$$

De la gráfica de la intensidad promedio observada en cada una de las capas de constante f , frente $\sin^2\theta/\lambda^2$, se puede obtener de la recta de mínimos cuadrados los valores del factor de escala K y el parámetro térmico global medio, B .

Para deducir la fórmula de Sayre partimos de una estructura ideal, con átomos bien resueltos y una densidad cuadrática electrónica $p'(r)$. Si a la transformada de Fourier de $p'(r)$ le denominamos $G(H)$, entonces por el teorema de convolución se llega a

$$G(H) = \frac{1}{V} \sum_{H'} F(H') F(H-H') \quad [29]$$

pero $G(H) = (g(H)/f(H))F(H)$, en donde $g(H)$ es el factor de difusión del «átomo cuadrático». Por lo tanto

$$F(H) = \frac{f(H)}{g(H)} \frac{1}{V} \sum_{H'} F(H') F(H-H') \quad [30]$$

a la que se denomina «ecuación de Sayre». Igualmente se llega a una ecuación similar sustituyendo las F por las E

$$E(H) = T \sum_{H'} E(H') E(H-H') \quad [31]$$

T , es un término de escala que se puede calcular. En el caso centrosimétrico, los

valores de E tienden a un signo + ó -. La ecuación de Sayre se puede interpretar del siguiente modo: para reflexiones H con $|E(H)|$ alto, es probable que la suma sobre el lado derecho de ecuación [31], contenga más términos $E(H')E(H - H')$ con el mismo signo que $E(H)$, que opuesto.

$$s(H) \approx s(H') s(H - H') \quad [32]$$

La ecuación [32] permanece válida si se reemplaza H por $-H$ ($s(H)=s(-H)$). Definiendo $-H=H_1$, $H'=H_2$ y $H - H'=H_3$, se obtiene

$$s(H_1) s(H_2) s(H_3) \approx +1 \quad [33]$$

si las tres reflexiones H_1 , H_2 , H_3 satisfacen la ecuación,

$$H_1 + H_2 + H_3 = 0 \quad [34]$$

Si la ecuación [34] se cumple, se dice que están relacionados por una relación Σ .

La probabilidad de que [32] sea válida para una determinada estructura se puede determinar por (Cochran y Woolfson, 1955):

$$P = 1/2 + 1/2 \tanh\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} |E(H_1) E(H_2) E(H_3)|\right) \quad [35]$$

con

$$\sigma_k = \sum_{j=1}^N n_j^k \quad y \quad n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad [36]$$

Si suponemos que los N átomos son iguales, se tiene:

$$n_j = n = \frac{f}{Nf} = \frac{1}{N} \quad y \quad \sigma_k = N \frac{1}{N^k} = \frac{1}{N^{k-1}}$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} = \frac{1/N^2}{1/N\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

reemplazando en P,

$$P = 1/2 + 1/2 \tanh\left(\frac{1}{\sqrt{N}} |E(H_1) E(H_2) E(H_3)|\right) \quad [37]$$

La probabilidad de que E(H) tenga un signo positivo, se obtiene si se reemplaza P por P(+) ya sea en ecuación [35] ó [37]. Puede suceder que en las últimas etapas del proceso de fases, que existan un número de relaciones de la forma de ecuación [32], pero ninguna con una probabilidad lo suficientemente alta para que sea convincente. En tal caso, la expresión:

$$S(H) = \sum_H S(H') S(H-H') \quad [38]$$

tiene una forma análoga a la ecuación [31] y con mayor probabilidad de ser correcta que cualquiera de los términos individuales. Según lo anterior, la probabilidad de que $E(H)$ sea positivo es:

$$P_{+E}(H) = 1/2 + 1/2 \tanh\left\{\frac{1}{\sqrt{N}} |E(H)| \sum_H E(H') E(H-H')\right\} \quad [39]$$

mientras que la probabilidad $P_{-}(H)$ de un signo "-" está dada por $P_{-}(H) = 1 - P_{+}(H)$.

Para determinar fases en el caso no-centrosimétrico, es posible deducirla de la ecuación de Sayre [31], separando los términos reales e imaginarios, nosotros tenemos:

$$\begin{aligned} |E(H) \sin \varphi(H)| &= T \sum_{H'} |E(H') E(H-H')| \sin[\varphi(H') + \varphi(H-H')] \\ &\quad \text{y} \\ |E(H) \cos \varphi(H)| &= T \sum_{H'} |E(H') E(H-H')| \cos[\varphi(H') + \varphi(H-H')] \end{aligned}$$

Dividiendo ambas expresiones:

$$\tan \varphi(H) = \frac{\sum_{H'} |E(H') E(H-H')| \sin[\varphi(H') + \varphi(H-H')]}{\sum_{H'} |E(H') E(H-H')| \cos[\varphi(H') + \varphi(H-H')]} \quad [40]$$

que se conoce con el nombre de «fórmula de la tangente».

2.4.6 Método de Multisolución

Se basan en la obtención de una solución estructural múltiple, es decir, varios conjuntos de fases para los factores de estructura, uno de los cuales debe corresponder al correcto. Para reflexiones no-centrosimétricas el conjunto de fases de prueba son: 45°, 135°, 225° y 315°. Para centrosimétricas son 0° y 180° (ó, otros valores especiales para casos particulares) (Main, et. al. 1985)

2.4.7 Método de Patterson

Entre los métodos de «átomo pesado», destaca el de Patterson (1935). Se basa en la localización de un átomo que destaque de los demás en la estructura, sin tener conocimiento previo de las fases; si se localiza, éste domina sobre el cálculo y sirve para obtener el modelo de fases que permita localizar el resto.

La función de Patterson está dada por la transformada inversa de Fourier de $P = F(F^*)$:

$$P(\mathbf{u}) = \int_{V^*} F(\mathbf{H}) F^*(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u})) dV^* \quad [41]$$

Se puede demostrar a través del teorema de convolución que la función $P(\mathbf{u})$ puede expresarse igualmente

$$P(\mathbf{u}) = \sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})|^2 \exp(-i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad [42]$$

Esta función, cuyo sentido físico veremos, se puede calcular directamente a partir de las intensidades observadas experimentalmente.

El sentido físico (estructural) de esta expresión dado por Patterson es el siguiente: como en una síntesis usual utilizando como coeficientes los factores de estructuras muestran la distribución de átomos en la celda, entonces el mapa calculado con $|F|^2$ da los picos correspondientes a todos los vectores interatómicos.

Por lo tanto, un pico en el punto (u,v,w) en un mapa de Patterson indica que existen átomos en el cristal para las posiciones (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) de manera que,

$$u = x_1 - x_2 ; v = y_1 - y_2 ; w = z_1 - z_2$$

En una molécula que contenga N átomos en la celda unitaria, la síntesis de Patterson proporcionará un mapa con N^2 picos, correspondientes a los N vectores posibles que se pueden dibujar desde cada uno de los N átomos; de los cuales N vectores serán nulos puesto que corresponden a la relación de cada átomo consigo mismo, quedando $N^2 - N$ vectores que se distribuirán por la celda. Dado que la celda de la síntesis de Patterson es del mismo tamaño que la del cristal, se producirán muchos solapamientos entre los picos; sin embargo, se pueden realizar tratamientos matemáticos que reducen la anchura del pico y eliminan el pico del origen.

Otra característica de los picos en un mapa de Patterson es su peso. El peso, depende del número de electrones de los átomos que forman el vector y es proporcional al producto de sus números atómicos. La constante de proporcionalidad k , que relaciona un pico con el producto de los números atómicos se obtiene desde el pico del origen, cuya altura es $p(000) = k \sum_i^N Z_i^2$. De manera que, la altura de un pico que corresponda a un vector que relacione átomos pesados tendrá un peso dado por Z^2 y se destacará mucho más que el correspondiente a dos átomos ligeros o a uno pesado y uno ligero. De este modo los picos correspondientes a relaciones entre

átomos pesados pueden ser reconocidos fácilmente.

Los mapas de Patterson presentan mayor simetría que los cristales de los que proceden y la función muestran las siguientes características:

- a) todas las funciones de Patterson son centrosimétricas
- b) tienen el mismo tipo de red que el cristal del que proceden (P,C,F, etc.)
- c) su grupo espacial se puede obtener del original sustituyendo todas las simetrías traslacionales (ejes helicoidales, planos de deslizamiento) por los correspondientes no traslacionales (planos de simetría, ejes de rotación) y agregando un centro de simetría si no está presente.

La simetría del cristal original permite resolver el mapa de Patterson, porque produce concentraciones de picos en determinadas líneas y planos, que fueron estudiados por Harker en 1936. Estos planos y líneas Harker son concentraciones de puntos con una o dos coordenadas fijas, que proceden de la interacción entre los átomos relacionados por simetrías determinadas. Por ejemplo, en el grupo espacial Pm, con posiciones equivalentes (x,y,z) y $(x,-y,z)$, todos los vectores entre esos átomos tendrán como coordenadas $(0,2y,0)$, es decir, ellos están concentrados en una línea Harker, eje $v(y)$, en el mapa de Patterson.

El programa SHELXS-86, es uno de los primeros programas que hace posible para todos los grupos espaciales una interpretación totalmente automática de Patterson sin requerir a priori de información estructural. Sin embargo, asume que todos los vectores propios (Harker) de al menos un átomo pesado se encuentra en la lista de picos. En esta lista, es posible que los picos se superpongan y que los vectores más débiles no estén. Dos figuras de méritos son necesarias para seleccionar la mejor solución. Una de ellas es el factor $R(E)$, para átomo puntual, que

está basado en los valores de E y se emplea en la asignación de los números atómicos (de la lista de tipos de átomos) a los potenciales átomos. La otra figura de mérito es $R(\text{Patt})$, la cual mide el acuerdo entre el Patterson calculado y el esperado. En estructuras fáciles es posible localizar átomos ligeros realizando una expansión en un mismo trabajo del número de ciclos de Fourier para los E ; en casos más difíciles, por ejemplo en pseudo-simetría, se requiere una interpretación manual de una tabla, que resume la función de superposición múltiple de Patterson y las distancias mínimas interatómicas. En esta última interpretación se hace uso de información química.

En el procedimiento expuesto, existen dos puntos débiles que son:

- a) la suposición de que todos los vectores Harker estén en la lista de picos puede fracasar por la no presencia de átomos pesados (como por ejemplo, en el caso del P, S o Cl) en celdas de altas simetría,
- b) las figuras de mérito no son muy confiables.

El último punto se puede solucionar si después de un resultado, se agrega uno (o más) átomos pesados.

2.5 Afinamiento de la estructura

El afinamiento se lleva a cabo generalmente mediante mínimos cuadrados. El programa SHELX76 (Sheldrick, 1976) es uno muy efectivo. Esta es una etapa muy importante del análisis y está influenciada por los datos experimentales de la intensidad. La precisión de estos datos, corregidos, conduce a unos afinamientos que convergen rápidamente, resultando al final unos factores de estructura calculados, F_c

muy cercanos a los observados, F_o . Este hecho se expresa mediante un índice que indica el error residual:

$$R = \frac{\sum_H |F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|}{\sum_H |F_o(\mathbf{H})|} \quad [43]$$

La función que se minimiza es:

$$Q = \sum_H w(|F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|)^2 = \text{mínimo} \quad [44]$$

La mejor aproximación a los F_o se obtiene a partir de un modelo de partida caracterizado por una serie de parámetros tales que, F_c se expresa como: $F_c = kF_c(p_1, p_2, \dots, p_n)$, con p_1, \dots, p_n , como parámetro posicional, térmico o escala, o algún otro parámetro especial.

Datos imprecisos, errores en la asignación del grupo espacial, y los efectos de absorción, extinción secundaria, difusión anómala, reducen la eficacia y la convergencia del afinamiento y pueden dar lugar a correlaciones altas entre los parámetros que se afinan, no permitiendo obtener valores bajos del índice residual.

El efecto de extinción (Darwin, 1922), se produce de dos formas, como extinción primaria y secundaria. La extinción primaria es la pérdida de intensidad causada por reflexiones múltiples. La extinción primaria en monocristales generalmente no se considera, debido a que se aproxima al tipo de cristal idealmente imperfecto, es decir, con $I \sim |F|^2$ (si $I \sim |F|^1$, corresponde al caso de un cristal perfecto). Se llama extinción secundaria, al efecto de protección de los planos internos de la red debido a una pérdida de intensidad del haz primario por los planos

externos. Se detecta en aquellas reflexiones con bajos índices y alta intensidad que presentan $|F_o| < |F_c|$. Larson, (1967), basado en investigaciones de Zachariasen, (1963), ha creado un método para la inclusión de los efectos de extinción secundaria en los cálculos de mínimos cuadrados. Introduce el «coeficiente de extinción isotrópico», g , que depende del cristal utilizado para las medidas de intensidades. También es posible utilizar el «factor de extinción anisotrópico», (Coppens, et. al., 1976). Ha sido comentado anteriormente la absorción y difusión anómala.

El peso relativo de los datos es un valor importante en los procesos de afinamiento

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o) + k|F_o|^2)} \quad [45]$$

este valor, que tiene en cuenta los errores estadísticos y depende aproximadamente de la inversa de las varianzas de F_o . El índice de error ponderado es (Hamilton, 1965):

$$R_w = \left[\frac{\sum_j w_j (|F_{o,j}| - |F_{c,j}|)^2}{\sum_j w_j |F_{o,j}|^2} \right]^{1/2} \quad [46]$$

Normalmente las reflexiones con $1/\sigma(I)$ que son menores que un cierto valor, se omiten; lo que ocurre si σ tiene un valor alto. El número de reflexiones utilizadas en el afinamiento se debe mantener limitado, porque si se disminuyen demasiado, se produce un aumento de las desviaciones estándar estimadas de los parámetros de posición y agitación térmica. Una razón (número de datos)/(número de parámetros) debería ser situarse entre 10 y 20, pero frecuentemente los cristales no son lo

suficientemente buenos, y se obtienen valores más bajos, que si bien no pueden considerarse ideales, son suficientemente fiables para resolver algunas situaciones. Después de realizar varios ciclos de afinamiento se deben analizar tres puntos que señalan la forma en que se está desarrollando el proceso: valor de R, variación de la agitación térmica de los átomos y resultado de la diferencias de Fourier.

Un índice útil en los programas de mínimos cuadrados es el llamado, «goodness of fit», dado por

$$S = GOF = \left[\frac{\sum_h w (|F_o| - |F_c|)^2}{n-m} \right]^{1/2} \quad [47]$$

con n , como el número de observaciones y m , el número de parámetros. Es una medida del ajuste entre de la distribución de diferencias de $|F_o|$ y $|F_c|$ y la distribución esperada desde los pesos usados en el refinamiento.

El criterio que se acepta para considerar terminado el proceso de afinamiento es el valor de Δ/σ , que debe ser aproximadamente menor que 0.1, en que Δ representa la variación paramétrica y σ la desviación estándar estimada. Otro criterio de la fiabilidad de estructura viene dado por la localización directa de los átomos de hidrógeno y su afinamiento, si estuviesen presentes en la estructura.

2.6 Aspectos geométricos de la estructura

Se debe comprobar siempre que los cálculos de los datos geométricos de la molécula sean los correctos, con lo cual es posible de comprobar la validez del modelo. Las cantidades más frecuentemente calculadas son las distancias

interatómicas, ángulos de enlace, ángulos de torsión, planos, valencia. La forma más ilustrativa de representar resultados estructurales es mediante métodos gráficos, aunque siempre se tiene el problema de que el modelo tridimensional debe ser representado en dos dimensiones. Los programas informáticos son útiles para este tipo de cálculos, tales como ORTEP (Johnson, 1965), PLUTO (Motherwell, et. al., 1976), MOLDRAW (Ugliengo, et. al. 1988), etc.

BIBLIOGRAFIA

Manuales

- G. H. STOUT y L. H. JENSEN: "X- Ray structure determination. A practical Guide". John Wiley & Sons. (1989).
- PETER LUGER: "Modern x-ray analysis on single Crystals". Walter de Gruyter. (1980)
- M. F. C. LADD y R. A. PALMER: "Structure determination by x-ray crystallography". Plenum Press, New York. (1977).
- J. PICKWORTH G. y K. N. TRUELBLOOD: "Crystal structure analysis a primer". Oxford University Press. (1985).
- B. T. M. Willis y A. W. Pryor "Thermal Vibrations in Cristallography". Cambridge University Press.

Referencias

- W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, Sitzber. math. physik. Klasse Bayer. Akad. Wiss. Munchen, 303, (1912).
- W. H. Bragg, Phil. Trans. Roy. Soc. 210, 253, (1915).
- M. J. Cooper, Acta Cryst., A33, 229, (1977).
- P. Debye, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 15, 738, (1913).
- C. K. Jonhson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory,, Tennessee, (1965).
- E. W. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 63, 1737, (1941).

- A. L. Patterson, *Z. Krist.*, A90, 517, (1935).
- H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 22, 151 (1967); id. 2, 65, (1969)
- K. Byrappa, G. S. Gopalakrishna, S. Galí, *Indian J. Phys.* 63A (4), 321, (1989).
- International Tables for X-Ray Crystallography, vol. III, 291, (1959).
- G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England, (1976).
- A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathew, *Acta Cryst.*, A24, 351, (1968).
- W. H. Baur, E. Tillmanns, *Acta Cryst.*, B42, 95, (1986).
- P. G. Jones, *Chem. Soc. Rev.*, 13, 157, (1984).
- J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature*, 168, 271, (1951).
- P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain, Belgium, (1980).
- G. M. Sheldrick, SHELX86 in *Crystallographic Computing 3*, ed. G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, 175, Oxford: Clarendon Press, (1985).
- P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van der Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathai, DIRDIF, Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors, Univ. Of Nijmegen, The Netherlands, (1980).
- M. C. Burla, M. Camalli, G. Gasparano, C. Giacovazzo, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Cryst.*, 22, 389, (1989).
- C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, 2nd ed. Oxford University Press, London, Chapter X, (1961).

- D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 1, 70, (1948).
- E. W. Hughes. Limitations on the determination of phases by means of inequalities. *Acta Cryst.*, 2, 34, (1949).
- K. Lonsdale, H. J. Grenville-Wells. Sign determination in crystal structure analysis. *Acta Cryst.* 7, 490, (1954).
- J. Karle, H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 3, 181, (1950).
- H. Hauptman, J. Karle. Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal, *Am. Cryst. Assoc. Monograph 3*, Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, (1953).
- H. Hauptman, J. Karle, *Acta Cryst.*, 12, 93, (1959).
- D. Sayre, *Acta Cryst.*, 5, 60, (1952).
- J. Karle, H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 9, 635, (1956).
- H. Iwasaki, T. Ito. *Acta Cryst.*, A33, 227, (1977); *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II. The Kynoch Press. Birmingham, 355, (1967).
- A. J. C. Wilson, *Nature* 150, 151, (1942).
- W. Cochran, M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, 8, 1, (1955).
- C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 27, 315, 675, (1914); id. 43, 800, (1922).
- A. C. Larson, *Acta Cryst.*, 23, 664, (1967).
- W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 16, 664, (1967).
- P. Coppens, W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, A26, 71, (1970).
- W. C. Hamilton, *Statistics in Physical Science*, 157; *Acta Cryst.*, 18, 502, (1965).
- W. D. S. Motherwell, W. Clegg, *PLUTO*. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, Univ. of Cambridge, England, (1976).
- P. Ugliengo, G. Borzani, D. Viterbo, *J. Appl. Cryst.*, 21, 75, (1988).

Conferencias

- M. Nardelli, "General Considerations About Diffraction Crystallography to Solve Structural Chemistry Problems". Presentada en el curso de la U.I.M.P sobre "Caracterización de Materiales por Técnicas Difractométricas".
- A. Conde, "Los métodos directos en la solución del problema de la fase"; X. Solans, "El afinamiento y los errores en la determinación de una estructura cristalina"; E. Molins, " Difractometría de monocristal". Presentadas en la U. Hispano-Americana de Santa María de la Rábida, (1990).

3. PROPIEDADES, SINTESIS, ESTRUCTURA Y ESPECTROS DE INFRAROJO, DE $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ Y $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_4$.

3.1 Introducción

Los boratos forman un grupo importante dentro de los materiales de uso tecnológico desde hace algunos años, particularmente después de conocerse que éstos compuestos poseen una amplia variedad de aplicaciones prácticas, como por ejemplo, el «triborato de litio», el cual es un material que posee excelentes características de óptica no-lineal (Chen, Wu, Jiang, Wu, You, Li y Lin, 1989). Otros son interesantes como materiales óptico-acústico y otras propiedades físicas (Radaev, Maximov, Simonov, Andreev y D'Yakov, 1991).

Nosotros en este apartado nos dedicaremos a estudiar el monocristal «tetraborato de Litio», $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Krogh-Moe, 1961; idem, 1967; Natarajan, Faggiani y Brown, 1979; Radaev, Muradyan, Malakhova, Burak y Simonov, 1989), debido a que en el proceso de su síntesis se ha empleado una técnica que no ha sido utilizada anteriormente, la cual, es la «técnica hidrotermal» (Byrappa y Shekar, 1992). Su interés en su síntesis se debe a sus propiedades físicas que presenta, las que han sido explotadas en diferentes aplicaciones: como material piezoeléctrico (Whatmore, Shorrock, Ohara, Ainger y Young, 1981), termolumincente cuando es dopado con Mn ó Cu (Driscoll, Fisher, Furett, Padovani, Richards y Wall, 1984) y como un receptor de ondas acústicas (Katsumata, Konoura, et. al., 1992).

El «poly catena dihidroxopentaborato», fue también sintetizado por la técnica mencionada antes y una de sus principales características, es su alta conductividad de iones de Litio, lo que se ha comprobado a través de las mediciones de

impedancia, dando valores de conductividad del orden de 10^7 ($\Omega\text{-cm}$) para una temperatura de 300 °C (Byrappa y Shekar, 1992).

3.2 Síntesis de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y $\text{LiH}_2\text{B}_4\text{O}_7$

La síntesis de polvo o monocristales de «tetraborato de Litio», ha sido realizada desde la fusión estequiométrica de B_2O_3 y Li_2CO_3 ; recientemente por Byrappa y Shekar 1992, lo han obtenido por primera vez con el método hidrotrotermal, bajo una temperatura de 230 °C y una presión de 100 Atm, con autoclaves del Tipo Morey y fundas de Teflón la cual ayuda a superar la naturaleza corrosiva de la fusión $\text{Li}_2\text{-B}_4\text{O}_7$. Las condiciones experimentales de la síntesis son: LiBO_2 , 17 g; B_2O_3 , 2.3 g; 1.5 mol/dm³ de solvente HCO_2H durante 8 días, resultando cristales transparentes y con caras bien desarrolladas.

Para la síntesis hidrotrotermal de los cristales de $\text{LiH}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Byrappa y Shekar, 1992), al igual que en el caso anterior, se usó autoclaves del tipo Morey y fundas de Teflón. La temperatura y presión a la cual fueron sometidos fueron de 573° y 10 MPa respectivamente. Al comienzo fue realizada una mezcla que consistió de 2 gramos de LiBO_2 , 4 gramos de B_2O_3 y 6 ml de solvente 1.5 M HCOOH . Durante la cristalización se realiza el proceso de hidrólisis, lo cual es debido a la transferencia de átomos de hidrógenos de HCOOH en la estructura. Los experimentos tuvieron una duración de 8 días, obteniéndose cristales que no presentaban color, con un brillo vítreo, de una simetría pseudo-ortorrómbica y de un tamaño aproximado de 0.2 a 4.0 mm.

3.2.1 Consideraciones experimentales

Para cada uno de los cristales mencionados anteriormente, hemos seleccionado un cristal prismático, con unas dimensiones aproximadas de 0.1 x 0.1 x 0.2 mm, para realizar difracción de rayos-x, a la temperatura ambiente. El cristal fue puesto sobre un extremo de una fibra de vidrio utilizando un adhesivo de rápido endurecimiento, posteriormente, fue colocado en el cabezal goniométrico de un difractómetro de monocristal Philips PW-1100. Por intermedio de los programas de soporte del difractómetro, las constantes de red para ambos cristales fueron obtenidas por refinamiento de mínimos cuadrados de la posición de 20 reflexiones centradas automáticamente. La zona explorada para éstas reflexiones está comprendida en el intervalo $8 \leq \theta \leq 12^\circ$. Las intensidades de difracción se midieron con un monocromador de grafito y radiación de molibdeno ($\lambda(\text{M}, \text{K}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$), empleando el método de barrido $\omega/2\theta$, con un ancho y velocidad de barrido de 1.20° y $0.03^\circ/\text{s}$ respectivamente. El rango de medición fue $2 < \theta < 30^\circ$ para el $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$, con un total de 467 reflexiones independientes y para $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$, fue de $4 < \theta < 30^\circ$ con 1712 reflexiones independientes. Una vez realizadas las correcciones de los factores de Lorentz y polarización, se consideraron como observadas bajo el criterio $I > 2.5\sigma(I)$ 459 y 1689 para la resolución y afinamiento de las estructuras. Para cada uno de los cristales fueron medidas tres reflexiones diferentes como control de intensidad y de orientación durante la medición cada dos horas; no observándose un decaimiento significativo. Factores de difusión atómicos utilizados pertenecen a las International Tables for X-ray Crystallography (Cromer y Waber, 1974).

Para la asignación del grupo espacial de la estructura del $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$, recurrimos a la simetría y las extinciones sistemáticas; su estructura fue resuelta por el método

de Patterson utilizando el programa computacional de resolución de estructuras, SHELX86 (Sheldrick, 1986) y afinada anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno, por mínimos cuadrados de matriz completa con el programa para la determinación de estructuras cristalinas, SHELX76, (Sheldrick, 1976). La posición de los átomos de hidrógenos se determinó mediante una síntesis de Fourier de diferencias y afinados con el factor global de temperatura isotrópico.

En lo referente al «tetraborato de litio», para su afinamiento se utilizaron las coordenadas atómicas y grupo espacial descritos por Natajara, Faggiani y Brown (1979), con el uso de los mismos programas computacionales referidos anteriormente.

Los dibujos de las estructuras fueron realizados con los programas computacionales ORTEP (Johnson, 1965), PLUTO78 (Motherwell y Clegg, 1978), STRUPLO (Fisher, 1985) y PLUTON-92 (Spek, 1992).

3.2.2 Descripción y discusión de la estructura Li₂B₂O₅

En las Tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se aportan datos cristalográficos, coordenadas atómicas finales y parámetros térmicos isotrópicos, las distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes de la estructura y por último, los parámetros térmicos anisotrópicos, respectivamente.

Tabla 3.1 Datos cristalográficos del Li₂B₂O₅.

Sistema	Tetragonal
Grupo espacial	I4 ₁ cd
a(Å) = b(Å)	9.479(4)

$c(\text{\AA})$	10.278(5)
M.	169.12
$V(\text{\AA})^3$	923.1(3)
Z	8
$D_x(\text{gr/cm}^3)$	2.433
Rango de hkl	0, 13; 2, 13; 0, 14
$\mu(\text{cm})^{-1}$	2.40
R	0.0363
wR	0.0371
Nº de parámetros y reflexiones	59; 459 ($I > 2.5\sigma(I)$)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ y $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/\AA^3)	0.450 ; -0.495
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.007
w	$0.6855/[\sigma^2(F)+0.000971F]$
F(000)	360

Tabla 3.2 Coordenadas atómicas y parámetros térmicos isotrópicos equivalentes

$$B_{eq} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B _{eq} (Å) ²
Li	0.1499 (7)	0.1648 (7)	0.8516 (8)	2.45 (28)
O (1)	0.2818 (2)	0.1369 (2)	0.2661 (4)	0.83 (8)
O (2)	0.0675 (2)	0.1775 (2)	0.1560 (4)	0.88 (8)
O (3)	0.1564 (2)	-0.0571 (2)	0.1813 (4)	0.91 (8)
O (4)	0	0	0	0.80 (10)
B (1)	0.1689 (4)	0.0867 (4)	0.2010 (5)	0.80 (12)
B (2)	-0.0546 (4)	0.1120 (4)	0.0832 (5)	0.86 (12)

Tabla 3.3 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) más relevantes

Coordinación triangular del átomo B(1)

B(1)-O(1)	1.348(4)	O(1)-B(1)-O(2)	120.1(3)
B(1)-O(2)	1.371(4)	O(1)-B(1)-O(3)	119.3(3)
B(1)-O(3)	1.382(4)	O(2)-B(1)-O(3)	120.6(3)

O(1)-O(2) 2.357(3) x 2 O(2)-O(3) 2.391(3)

Coordinación tetraédrica del átomo B(2)

B(2)	O(1) ⁱ	O(2) ⁱⁱ	O(3) ⁱⁱⁱ	O(4) ^{iv}
O(1) ⁱ	<u>1.448(4)</u>	111.2(2)	102.6(3)	114.6(3)
O(2) ⁱⁱ	2.444(4)	<u>1.511(4)</u>	107.7(3)	108.5(1)
O(3) ⁱⁱⁱ	2.291(2)	2.423(3)	<u>1.489(4)</u>	111.9(2)
O(4) ^{iv}	2.447(3)	2.410(2)	2.442(3)	<u>1.458(4)</u>

Poliedro del átomo de Li

Li-O(2)ⁱⁱ 1.960(7)

Li-O(3)ⁱ 2.027(6)

Li-O(3)ⁱⁱⁱ 2.078(7)

Li-O(1)^{iv} 2.173(5)

Li-O(4)^v 2.605(7)

Li-O(1)^{vi} 2.858(6)

Li-O(2)^{vii} 2.881(6)

Operaciones de simetría

i : -y+1 , -x+0.5 , z-0.25

ii : x+1 , y , z

iii : -x+1 , -y , z

iv : -y+0.5 , x , z+0.75

v : x , -y , z+0.5

vi : -y , -x+0.5 , z+0.75

vii : -x+0.5 , -y+0.5 , z+0.5

viii : x , y , z+1

ix : -x , y , z+0.5

El modelo inicial usado para el afinamiento del tetraborato de litio, fue el sugerido por Natarajan, et. al., 1979. En el afinamiento, utilizando el conjunto total de reflexiones (467), hemos obtenido para los factores R y wR en el caso de isotrópico de las vibraciones térmicas es 0.0459 para ambos, y en la aproximación anisotrópica, son 0.0363 y 0.0371 (459 reflexiones), respectivamente.

Tabla 3.4 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

$$\exp(2\pi^2 H_i H_j \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j U_{ij}) \quad [3.1]$$

Atomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li	229 (32)	312 (34)	389 (40)	-164 (33)	-115 (30)	163 (26)
O (1)	123 (11)	53 (9)	140 (11)	17 (9)	-39 (9)	3 (7)
O (2)	93 (10)	93 (10)	149 (12)	19 (8)	-34 (8)	19 (9)
O (3)	140 (9)	95 (10)	110 (12)	10 (9)	-31 (9)	20 (9)
O (4)	89 (12)	131 (13)	82 (14)	0	0	37 (13)
B (1)	101 (15)	112 (15)	112 (15)	-3 (13)	38 (12)	14 (11)
B (2)	107 (15)	124 (14)	95 (15)	-7 (14)	-3 (14)	-8 (14)

En la Tabla 3.4 se puede observar que el átomo de Li tiene mayor vibración térmica anisotrópica que los átomos de B. En la Tabla 3.3 se dan las características

geométricas principales de la estructura. La Figura 3.1, muestra una proyección de la estructura de tetraborato de litio en el plano (001). Los átomos de B están localizados dentro de una coordinación poliédrica de dos tipos: triángulos y tetraedros, los cuales son característicos de este elemento. Las distancias medias en esos poliedros son las usuales, 1.34 Å y 1.48 Å, respectivamente. El triángulo es muy próximo a un equilátero, con sus ángulos de enlace cercanos al valor ideal de 120°. En el tetraedro existe una distancia de enlace mayor (B(2)-O(2)=1.511 Å) que las otras tres. El ángulo de enlace mayor en el tetraedro (114.7°), O(1)-B(2)-O(4), está formado por distancias de enlace más cortos. El bloque estructural principal del tetraborato de litio está formado por dos triángulos de BO₃ y dos tetraedros de BO₄ (Figura 3.2). Si se observa uno de los anillos de éste bloque, se deduce que está formado por dos átomos de boro en coordinación tetraédrica y dos boros en coordinación triangular, además, posee tres átomos comunes a ambos anillos. Este bloque estructural se une a los otros bloques a través de los oxígenos O(1). La coordinación poliédrica en este bloque está unida a través de los átomos de oxígeno ubicados en los vértices. Los átomos O(2) y O(3) que forman parte del triángulo de B(1), unen éste triángulo con dos tetraedros de B(2) que pertenecen al mismo bloque estructural; el átomo O(4) (ubicado en un eje binario) es común para los dos tetraedros. El átomo de Li, tiene cuatro átomos de oxígeno cercanos O(2)', O(3)', O(3)* y O(1)', con una distancia de separación mínima y máxima de, 1.960 y 2.173 Å, formando un tetraedro muy distorsionado. Cadenas de tetraedro de Li unidos a través de los vértices de O(3), rodean el eje 4. Cada tetraedro de B(2), tiene un borde común, O(1)-O(3), con el tetraedro de Li.

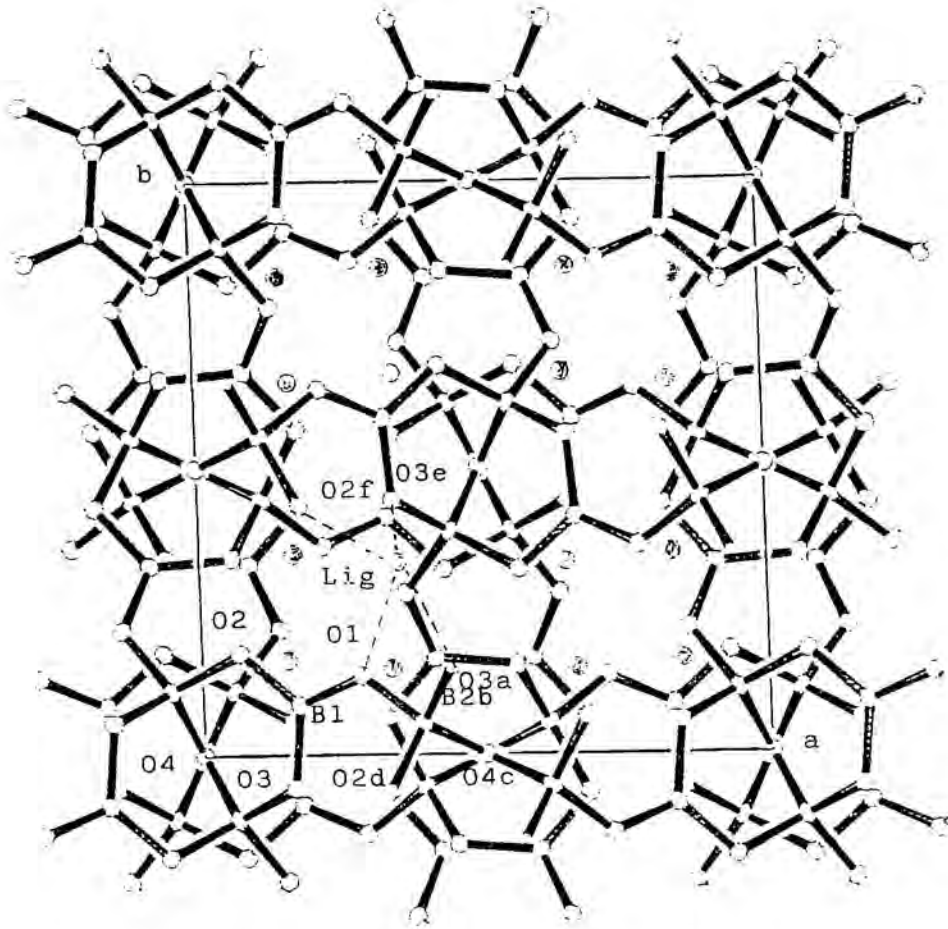


Fig. 3.1 Estructura atómica del tetraborato de litio, vista desde la dirección **c**. a) Muestra la unión de los bloques estructurales y la celda unitaria. Los círculos negros representan átomos de Li. Las líneas discontinuas muestran uno de los tetraedros distorsionados del átomo de Li. Dibujos realizados con los programas PLUTO78, Motherwell y Clegg, 1978).

Nota: Códigos de simetría utilizados para la Figura, son: a) $0.5+y, -x, 0.25+z$; b) $0.5-y, 1-x, 0.25+z$; c) $0.5, 0, 0.25+z$; d) $0.5-y, -x, 0.25+z$; e) y g) $0.5-x, 0.5-y, 0.5+z$; f) $y, 0.5-x, 0.25+z$.

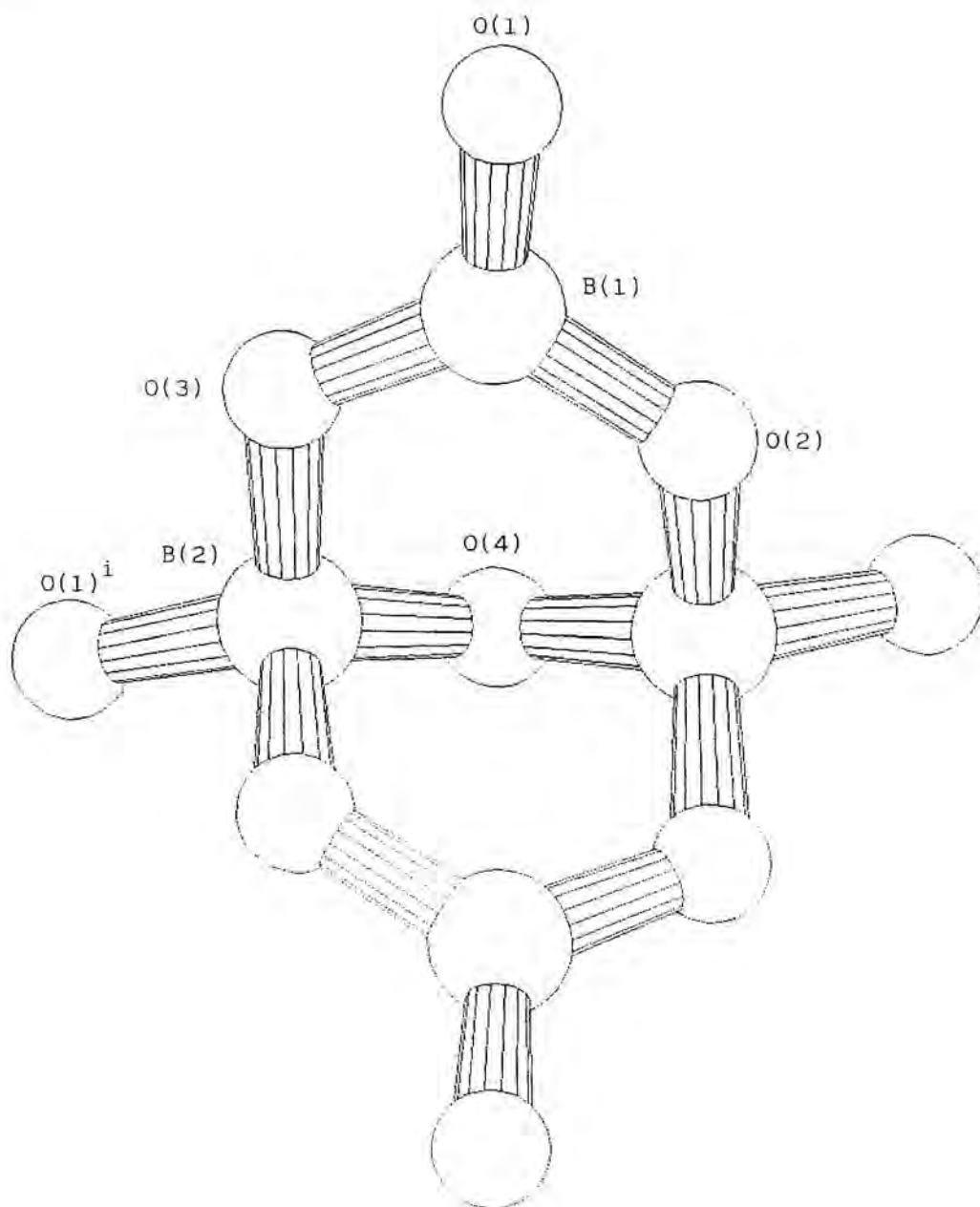


Fig. 3.2 Imagen en perspectiva de un fragmento de $[B_6O_{12}]$, construido desde dos triángulos y dos tetraedros de B, rotado en -63° en **c** (Dibujo realizado con el programa PLUTON-92, Spek, 1992).

Nota: Código de simetría para O(1): $-y, 0.5-x, 0.75+z$

Existen dos estructuras tridimensionales infinitas formadas por bloques $[B.O_4]^-$. Estas dos estructuras no están conectadas por ningún enlace covalente, y sin embargo forman dos «redes» tridimensionales interpenetradas.

Desde el punto de vista de la simetría espacial, cada molécula infinita tridimensional posee una simetría espacial Fdd2. Dicho grupo es un subgrupo del $I4_1cd$ (ver Figura 3.3), siendo $a_x = a_r - b_r$, $b_x = a_r + b_r$ y $c_x = c_r$.

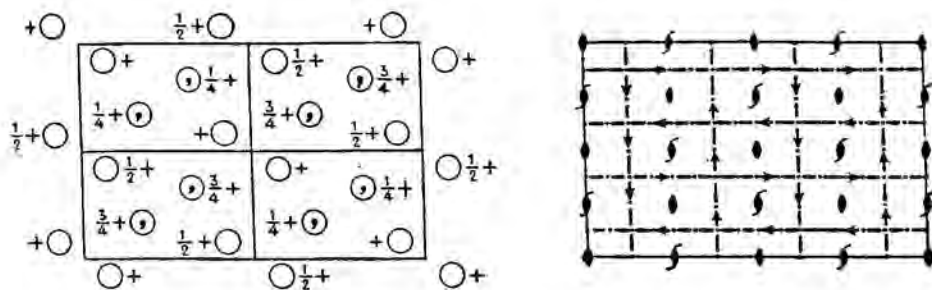


Fig. 3.3 Representación del Grupo Espacial Fdd2 (Tablas Internacionales de Cristalografía para rayos-x)

Las operaciones de simetría suplementarias del grupo Fdd2 respecto del $I4_1cd$

nos transforman una molécula infinita tridimensional en la otra. Estas operaciones son los planos c, los planos a y b, y las rotaciones helicoidales de 90° y 270° . Desde el punto de vista de la Teoría de Grupos, el Grupo $I4_{cd}$ puede descomponerse en dos clases de operaciones de simetría (en inglés «cosets»), clases de $I4_{cd}$ módulo $Fdd2$. Cada clase está asociada a una molécula infinita tridimensional $[B_2O_3]_\infty$. Como sea que $Fdd2$ es un grupo infinito tridimensional, las dos moléculas que se interpenetran son también infinitas en las tres direcciones del espacio.

3.2.4 Espectro infrarojo de $Li_2B_2O_5$.

La Figura 3.4, muestra el espectro de Absorción (en unidades arbitrarias) versus número de onda (unidades $1/cm$) característico del tetraborato de litio obtenido con una muestra de polvo de alta pureza cristalina (muestra patrón) y el de monocristal sintetizado por la técnica hidrotermal. Este espectro coincide con las bandas obtenidas por Kamitsos, et. al. (1990), para el mismo compuesto, también cristalino, aunque en un rango menor del número de onda. Ambos espectros fueron realizados con un Espectrómetro de Infrarojo por Transformada de Fourier, «BOMEM MB-120». La muestra fue mezclada con KBr y sometida a presión para formar una pastilla de «KBr-pellet», a temperatura ambiente. Nosotros hemos adquirido los datos experimentales para ambos espectros de absorción en el rango medio del infrarojo, entre 500 - 400 $[1/cm]$.

Al comparar ambos espectros en la Fig. 3.4, se puede deducir que la muestra patrón y la de monocristal, presentan las mismas bandas en el rango medio. Según J. Krogh-Moe, 1965; Kamitsos, et. al., 1987A, 1987B y 1989; los modos de

vibracionales de la red de borato son principalmente activos en tres regiones del infrarojo:

- a) 1200-1500 [1/cm]: unidades triangulares de BO_2 , en el modo vibracional «stretching»
- b) 850-1200 [1/cm]: unidades tetraédricas de BO_2 , en el mismo modo vibracional que en el caso a)
- c) 600-800 [1/cm]: diferentes segmentos de borato, en el modo vibracional «bending»

Las vibraciones de los cationes de Litio en sus posiciones de equilibrio en la red, es asignada a la parte lejana del infrarojo, produciéndose en el espectro una banda ancha y asimétrica (menor que 500 [1/cm]) (Exarhos, et. al., 1987).

En cualquier caso, el espectro de infrarojo demuestra que a pesar de ser la síntesis hidrotermal, el contenido de agua de la estructura es comparable al de la muestra patrón.

3.3.1 Descripción y discusión de la estructura $\text{LiH}_2\text{B}_3\text{O}_6$

En las Tablas 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9, se muestran una serie de datos referentes a la estructura, las cuales describimos a continuación.

Tabla 3.5 Datos cristalográficos del $\text{LiH}_2\text{B}_3\text{O}_6$.

Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2/a
$a(\text{\AA}) = b(\text{\AA})$	13.576(4)

b(Å)	9.077(4)
c(Å)	5.543(3)
$\beta(^{\circ})$	91.47(1)
M	207.0
V(Å) ³	682.8(4)
Z	4
D.(gr/cm ³)	2.013
Rango de hkl	-18, 19; 0, 9; 0, 7
$\mu(\text{cm})^{-1}$	2.06
R	0.049
wR	0.056
Nº de parámetros y reflexiones	143; 1689 ($I > 2.5\sigma(I)$)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ y $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.36 ; -0.51
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.057
w	$1/[\sigma^2(F)+0.0104F]$
F(000)	408

Tabla 3.6 Coordenadas atómicas (Å) y parámetros isotrópicos equivalentes (Å²)

$$B_{eq} = \frac{8}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B _{...} /B _{...}
Li	0.3038 (2)	0.4035 (3)	0.4778 (6)	1.52 (10)
O (1)	0.0940 (1)	0.4396 (2)	0.6497 (2)	1.67 (4)
O (2)	0.1200 (1)	0.6059 (2)	0.9602 (3)	1.91 (5)
O (3)	0.1440 (1)	0.7622 (2)	1.2960 (2)	1.74 (5)
O (4)	0.2513 (1)	0.5582 (1)	0.6943 (2)	1.24 (4)
O (5)	0.2749 (1)	0.7217 (1)	1.0398 (2)	1.47 (4)
O (6)	0.4129 (1)	0.6095 (1)	0.8606 (2)	1.29 (4)
O (7)	0.3195 (1)	0.8018 (1)	0.6441 (2)	1.25 (4)
O (8)	0.5793 (1)	0.5678 (1)	0.7410 (2)	1.61 (5)
O (9)	0.4825 (1)	0.7446 (1)	0.5418 (2)	1.74 (5)
B (1)	0.3139 (1)	0.6733 (2)	0.8132 (3)	1.10 (6)
B (2)	0.1575 (1)	0.5337 (2)	0.7656 (3)	1.26 (6)
B (3)	0.1805 (1)	0.6966 (2)	1.0958 (2)	1.23 (6)
B (4)	0.4903 (1)	0.6396 (2)	0.7204 (3)	1.20 (6)
B (5)	0.3986 (1)	0.8302 (2)	0.5157 (3)	1.19 (6)
H (1)	0.0865 (27)	0.7357 (35)	1.3329 (76)	4.08 (16)
H (2)	0.5759 (23)	0.5058 (35)	0.8722 (69)	4.08 (16)

Tabla 3.7 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) de $\text{LiH}_2\text{B}_3\text{O}_6$

Coordinación triangular del átomo de B

B(2)—O(1)	1.362(2)	O(1)—B(2)-O(2)	115.3(1)
B(2)—O(2)	1.372(2)	O(1)—B(2)-O(3)	123.4(1)
B(2)—O(4)	1.361(2)	O(2)—B(2)-O(3)	121.3(1)
B(3)—O(2)	1.373(2)	O(2)—B(3)—O(3)	118.9(1)
B(3)—O(3)	1.364(2)	O(2)—B(3)—O(5)	122.3(2)
B(3)—O(5)	1.346(2)	O(3)—B(3)—O(5)	118.8(2)
B(4)-O(6)	1.351(2)	O(6)-B(4)-O(8)	123.4(1)
B(4)-O(8)	1.374(2)	O(6)-B(4)-O(9)	120.5(1)
B(4)-O(9)	1.376(2)	O(8)-B(4)-O(9)	116.1(1)
B(5)-O(7)	1.347(2)	O(7)-B(5)-O(9)	120.7(1)
B(5)-O(9)	1.382(2)	O(7)-B(5)-O(1)	125.3(1)
B(5)-O(1)	1.357(2)	O(9)-B(5)-O(1)	114.0(1)

Coordinación tetraédrica del átomo de B

B(1)-O(4)	1.489(2)	O(4)-B(1)-O(5)	112.4(1)
B(1)-O(5)	1.445(2)	O(4)-B(1)-O(6)	108.0(1)
B(1)-O(6)	1.481(2)	O(4)-B(1)-O(7)	107.8(1)
B(1)-O(7)	1.492(2)	O(5)-B(1)-O(6)	108.4(1)
		O(5)-B(1)-O(7)	108.9(1)

O(6)-B(1)-O(7) 111.3(1)

Atomo de H

O-H...X	O-H	O...X	H...X	O-H...X
O(3)-H(1)...O(9) ^a	0.85(4)	2.611(2)	1.86(3)	148(3)
O(8)-H(2)...O(6) ^a	0.92(4)	2.732(2)	1.82(3)	172(4)

Parámetros del «Plano Medio» y las desviaciones de los átomos respecto al plano

Plano Atomos que definen el plano

I	O(1),O(2),O(3),O(4),O(5),B(1),B(2),B(3)
II	O(6),O(7),O(8),O(9),O(1'),B(1),B(4),B(5)

I	II
O(1) 0.0150	O(6) 0.0876
O(2) -0.0615	O(7) 0.0381
O(3) -0.0009	O(8) 0.0031
O(4) 0.0470	O(9) -0.0877
O(5) 0.0859	O(1') 0.0351
B(1) -0.0980	B(1) -0.0911
B(2) 0.0094	B(4) 0.0131
B(3) 0.0030	B(5) 0.0017

Angulo entre los planos I y II 89.7

Coordinación tetraédrica del átomo de Li

Li	O(3) [*]	O(4)	O(7) [*]	O(8) [*]
O(3) [*]	<u>1.917(2)</u>	102.1(1)	101.8(2)	101.2(1)
O(4)	3.039(3)	<u>1.991(3)</u>	103.0(1)	124.4(2)
O(7) [*]	3.045(3)	3.128(2)	<u>2.005(2)</u>	120.4(2)
O(8) [*]	3.057(3)	3.564(2)	3.509(4)	<u>2.039(3)</u>

Códigos de simetría

i : $-x+0.5$, $y+0.5$, $-z+1$ ii : $x-0.5$, $-y+1.5$, $z+1$ iii : $-x+1$, $-y+1$, $-z+2$ iv : $-x+0.5$, $y+0.5$, $-z+2$ v : $-x+0.5$, $y+0.5$, $-z+1$ vi : $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$

Tabla 3.8 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (ecuación [3.1])

Atomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li	191 (12)	249 (14)	143 (13)	-11 (11)	68 (11)	-2 (11)
O (1)	173 (5)	269 (6)	194 (6)	-113 (5)	36 (5)	-24 (4)
O (2)	179 (5)	348 (8)	204 (7)	-177 (6)	101 (5)	-68 (5)
O (3)	197 (6)	341 (7)	130 (6)	-111 (5)	92 (5)	-65 (5)
O (4)	167 (5)	206 (6)	100 (5)	-30 (4)	68 (4)	-22 (4)
O (5)	166 (5)	291 (6)	105 (5)	-66 (5)	71 (4)	-50 (5)
O (6)	140 (5)	239 (6)	112 (5)	71 (4)	58 (4)	26 (4)
O (7)	140 (5)	203 (6)	135 (6)	29 (4)	50 (4)	10 (4)
O (8)	175 (5)	276 (7)	166 (6)	116 (5)	81 (5)	67 (4)
O (9)	185 (6)	287 (7)	194 (7)	144 (5)	110 (5)	74 (5)
B (1)	142 (7)	202 (8)	75 (7)	15 (6)	41 (6)	-1 (6)
B (2)	167 (7)	198 (8)	114 (7)	-37 (6)	46 (6)	7 (6)
B (3)	169 (7)	220 (9)	79 (7)	-16 (6)	49 (6)	-16 (6)
B (4)	156 (7)	195 (8)	108 (8)	36 (6)	49 (6)	7 (6)
B (5)	144 (7)	195 (8)	116 (8)	9 (6)	43 (6)	18 (6)
H (1)	517 (60)					
H (2)	517 (60)					

Christ y Clark, 1977, proponen un esquema cristalquímico de clasificación de boratos hidratados y un conjunto de reglas que gobiernan su formación. Estas reglas en su forma resumida son:

1. El átomo de boro se puede unir a tres oxígenos para formar un triángulo o a cuatro

oxígenos para formar un tetraedro.

2. Aniones polinucleares están formados sólo por vértices compartidos de triángulos de BO_2 y tetraedros de BO_2 , de tal manera que resulta un grupo aislado.
3. En los boratos hidratados, los átomos de oxígenos serán protonables en la siguiente secuencia: los protones son asignados primero a los iones libres de O^- para convertirse en iones libres OH^- ; luego, a los oxígenos del tetraedro de BO_2 , a continuación, a los oxígenos del triángulo del BO_2 y finalmente para los protones que permanezcan, son asignados a los iones libres de OH^- para formar moléculas de agua.
4. Los grupos hidratados aislados pueden polimerizar de varias formas eliminando agua; este proceso puede ser acompañado por un rompimiento de los enlaces de B-O dentro de la red de polianiones.
5. Polianiones de boratos complejos pueden modificarse uniendo un tetraedro extra de borato, un triángulo de borato, un tetraedro de arsenato, etc.
6. Grupos aislados o polímeros de $\text{B}(\text{OH})_3$, pueden existir en presencia de otros aniones.

Las estructuras de boratos hidratados pueden ser fácilmente clasificadas en términos de «bloques básicos de boratos estructurales» (fundamental building blocks, FBB), desde los cuales los polianiones de boratos contruidos, pueden ser identificados. El FBB está definido sobre la base del número n de átomos de boro característico del bloque. En términos de una notación abreviada los triángulos y tetraedros, se pueden expresar en forma resumida como Δ y T.

De acuerdo con esta nomenclatura el anión encontrado en la estructura, $\text{LiH}_2\text{B}_5\text{O}_{13}$, se describe como: $5: 4\Delta + 1T$.

El ión de pentaborato ($5: 4\Delta + 1T$) caracterizado por el doble anillo formado por un tetraedro de BO_2 y tres triángulos BO_2 (ver Fig 3.3), fue encontrado por primera vez en el año

1937, en su forma totalmente hidratada por Zachariasen, en la estructura «borato de potasio», $K[B_3O_6(OH)] \cdot 2H_2O$; más recientemente, Merlino y Sartori en 1972, en el mineral «sborgita», $NaB_3O_6(OH) \cdot 3H_2O$ y Domenech, Solans y Solans en 1981, en la estructura $NH_4[B_3O_6(OH)] \cdot 2H_2O$.

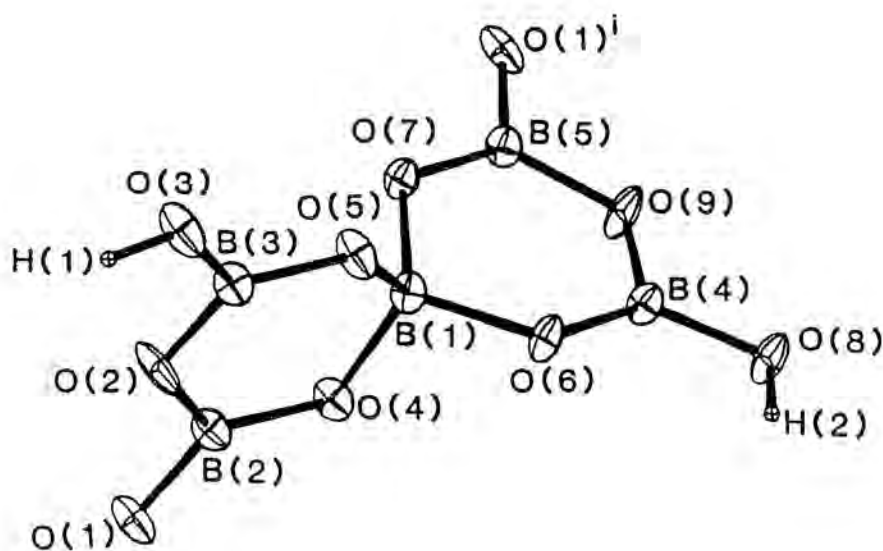


Fig. 3.5 Polianión de borato en $LiH_2B_3O_6$. El grupo se observa en la dirección $[001]$. Los elipsoides térmicos están representados en el nivel correspondiente al 50% de probabilidad. Los átomos de H son de tamaño arbitrario.

Doménech, M. V. y Solans, J. en 1982, realizan una caracterización para la morfología

de los aniones. Definen tres parámetros, α , δ y ϵ , que son determinados a partir de las distancias interatómicas y de los ángulos de enlace. Nosotros determinamos sólo uno de los parámetros, α , aplicable si el anión presenta dos o más anillos. Los parámetros δ y ϵ , comparan la forma del anillo con un hexágono regular.

α , se determina como el cociente entre la distancia de los dos átomos más alejados, uno por anillo, que en nuestro caso corresponde a la distancia entre O(2) y O(9), y la suma de las distancias de dichos átomos al átomo común a ambos anillos, B(1) (ver figura 3.3).

El parámetro α , define la linearidad de la estructura formada por los anillos. Si las diagonales de ambos anillos están en línea recta, el valor del parámetro es 1, disminuyendo a medida que ambas líneas formen un ángulo cada vez mayor.

Cuando existen más de dos anillos en la estructura se calcula un valor del parámetro para cada par no equivalente de anillos contiguos.

3.3.2 Cálculo de α , para las estructuras $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ y $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

En la estructura de $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$, las distancias que se consideran en el cálculo del parámetro son: O(4)-B(1) y su opuesta; B(1) y la de B(1) trasladado por un eje binario (ver figura 3.2). Se obtiene un valor para α de 0.657. Este valor está en el rango definido por Doménech, et. al. (inferior a 0.67), en estructuras que presentan este tipo de bloque en estado hidratado, tales como: $\text{Na}_2[\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Morimoto, 1956), $\text{Na}[\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Giacovazzo, et. al., 1973), $\text{K}_2[\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Marezio et. al. 1963); con $\alpha = 0.663$, 0.656 y 0.642, respectivamente.

Para la estructura de $\text{LiH}_2\text{B}_2\text{O}_5$, las distancias que permiten calcular el parámetro son: B(1)-O(9), B(1)-O(2) y O(9)-O(2). Se obtiene un valor de α de 0.991. Doménech, et. al. clasifican al FBB (anillo formado por dos triángulos y un tetraedro) con $\alpha > 0.98$. Estructuras que presentan este tipo de anillo son entre otros, los compuestos; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Merlino y Sartori,

1969), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_5$, (Cannillo, et. al. 1973), con valores de α de: 0.990, 0.994 respectivamente.

Las unidades estructurales básicas están conectadas a través del átomo de oxígeno O(1), formando cadenas infinitas. Sucesivas unidades están relacionadas por la operación del eje helicoidal 2, paralelo a **b**. Dos cadenas infinitas, equivalentes por simetría, se pueden observar en la celda unitaria (Fig. 3.4). La estructura puede ser descrita como formada por pentaboratos unidos por puentes de hidrógenos en las direcciones $[\bar{1}02]$ y $[102]$ para los átomos H(1) y H(2), y por el átomo de Li en la dirección $[100]$.

Las principales características geométricas de la estructura son dadas en la Tabla 3.7. Las distancias promedios B-O en los triángulos es 1.364 (Å) y en los tetraedros 1.477 (Å), resultados que están de acuerdo en otros boratos descritos por Domenéch, et. al., 1982, Merlino y Sartori, 1972, etc. La coordinación triangular de los átomos B(2), B(3), B(4) y B(5) es aproximadamente equilátera, con la distancia promedio mayor O-O en el triángulo formado con el átomo de B(4) (2.367 Å) y el menor en B(3) (2.357 Å). El promedio de los ángulos de enlace para cada uno de los triángulos BO, es igual al valor ideal (120°)

En la coordinación tetraédrica del átomo B(1), existe un enlace B(1)-O(5) de 1.445 Å, que es menor que la de los otros tres enlaces. El ángulo de enlace O(4)-B(1)-O(5) mayor es de 112.4° y corresponde al opuesto a la distancia O(6)-O(7) con valor de 2.455 Å, que a su vez es la mayor distancia entre los átomos O-O del tetraedro, siendo el promedio de 2.421 Å. El promedio de los ángulos de enlace en el tetraedro es de 109.5° , que es muy cercano al ideal. Las longitudes de enlace y ángulos que involucran a los átomos de hidrógeno, fueron calculados considerando las coordenadas obtenidas desde la síntesis de diferencia, se muestran, se muestran en la Tabla 3.7. El promedio de las longitudes de enlace O-H es de 0.89 Å.

Los planos de mínimos cuadrados para los grupos B_2O_5 formado por la coordinación

triangular están dados en la Tabla 3.7 Los planos de los grupos de B₂O₃ forman un ángulo de 89.7°.

En una primera coordinación esférica del átomo de Li existen cuatro átomos de oxígeno, O(3''), O(4), O(7') y O(8''), que forman un tetraedro distorsionado, en el que los tres enlaces, Li-O(4), Li-O(7') y Li-O(8''), tienen aproximadamente una distancia de 2 Å; mientras que el cuarto enlace Li-O(3'') es 0.09 Å menor. Cada polianión de B-O está conectado a dos átomos de Li vecinos.

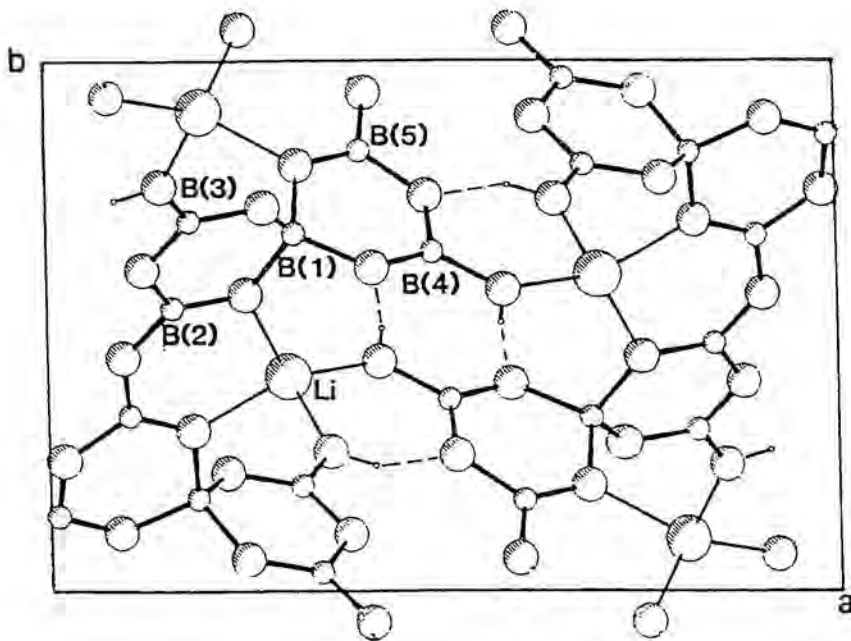
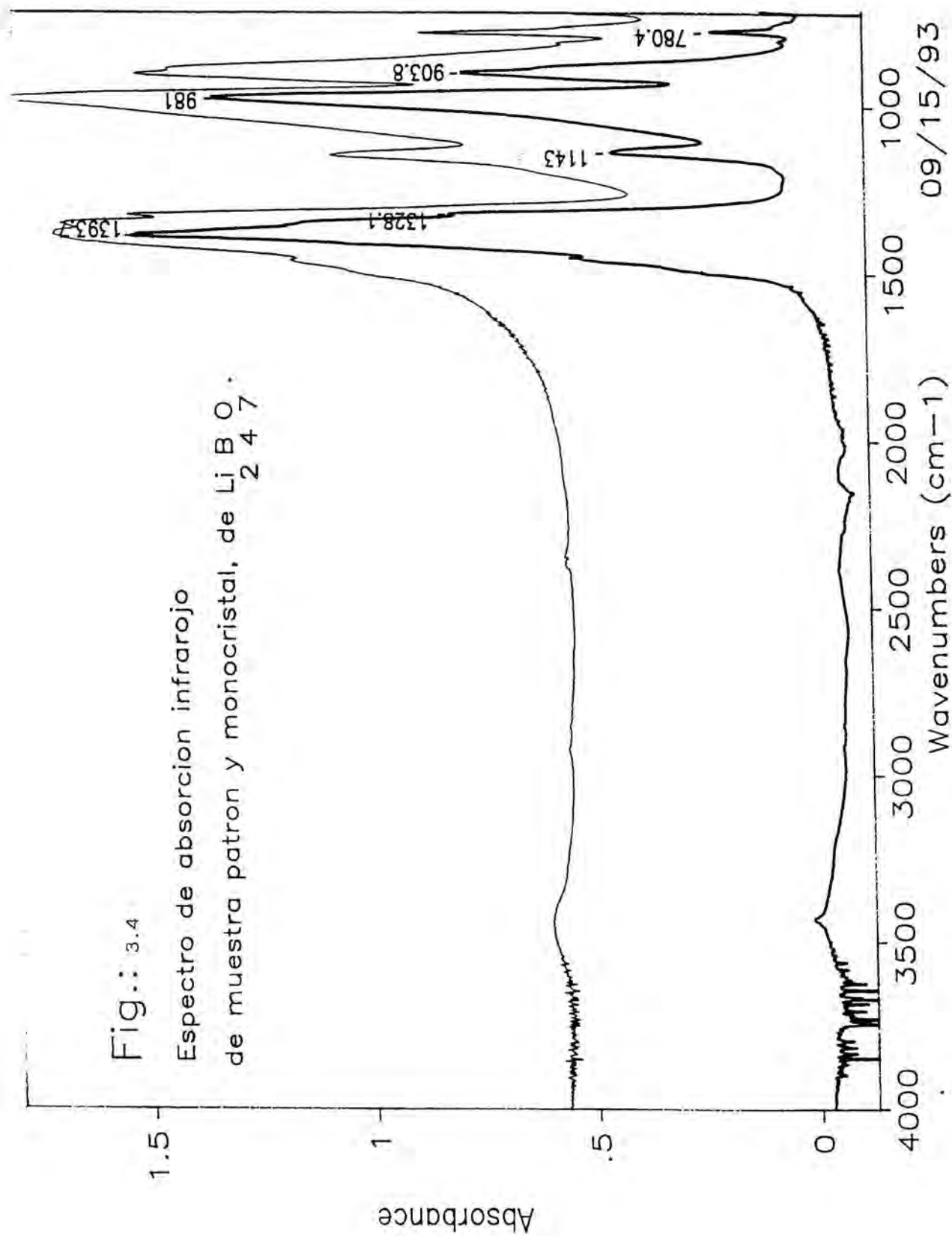


Fig 3.6 Celda unitaria vista desde [001] de LiH₂B₄O₇.

3.3.3 Espectro infrarrojo del LiH₂B₄O₇.

En la Fig. 3.7, se muestra el espectro en el rango medio del infrarrojo del cristal. Es

Fig.: 3.4
Espectro de absorcion infrarojo
de muestra patron y monocristal, de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

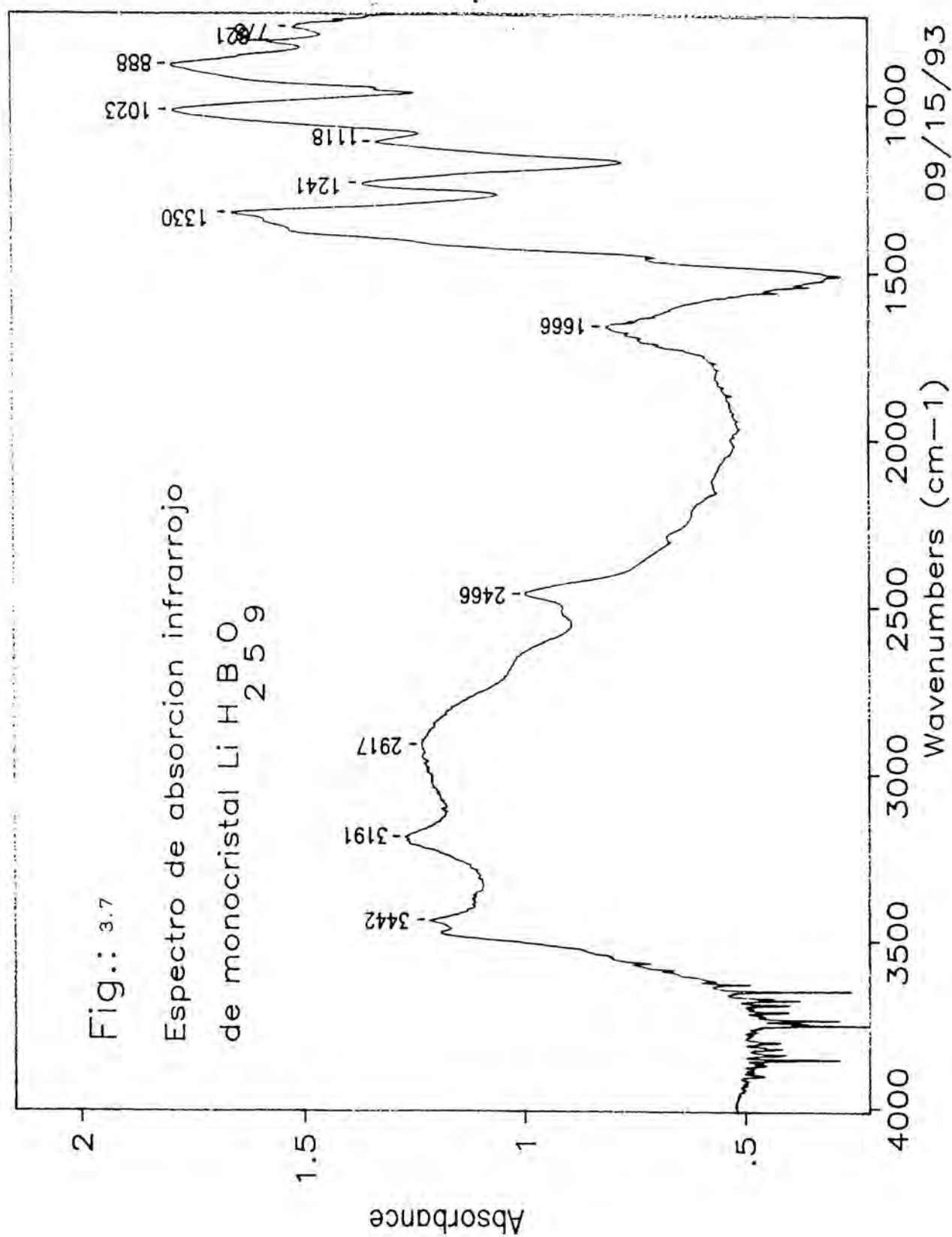


más bien difícil identificar las frecuencias vibracionales de los grupos OH y moléculas de agua, debido a la baja simetría de ocupación de las posiciones, lo que se complica más por la presencia de puentes de hidrógenos. Sin embargo, es posible asociar a H₂O la banda 3197 [1/cm] como el modo «stretching» y la de 1666 [1/cm] al modo «bending». Las frecuencias «stretching» y «bending» del OH observado, se le puede asociar las bandas 3442 y 1241 [1/cm], respectivamente. Estos valores tienen magnitudes aproximadas a los descritos por Devarajan, Gräfe u Funck, (1975), para el monocristal de K[B₃O₆(OH)]·2H₂O. Los valores que ellos indican para las frecuencias en los modos «stretching» y «bending» para H₂O y OH son: 3012 y 1660 [1/cm]; 3400 y 1245 [1/cm], respectivamente.

4. Conclusiones

La síntesis hidrotermal de monocristales LBO fueron caracterizados por diferentes técnicas demostrando que el método hidrotermal es muy útil.

La utilización del método hidrotermal ayuda superar diferentes problemas relacionados con el crecimiento de monocristales LBO por otras técnicas, tales como la de Czochralski o Bridgman (Katsumata, Konoura, et. al. 1992) en la obtención de monocristales de alta calidad y de un tamaño grande. Byrappa y Shekar (J. Mater. Chem., 1992), describen cristales de un tamaño máximo aproximado de 12 mm. La calidad de los monocristales sintetizados por la técnica hidrotermal está avalada por los índices de confiabilidad de los datos de rayos-x que se obtienen a partir de los afinamientos realizados, que son tan buenos como los obtenidos entre otros por Radaev, Muradyan, et. al., 1989, en el caso del monocristal de Li₂B₂O₅.



REFERENCIAS

- Byrappa, K. y Shekar, K. V. K., J. Mater. Chem., 1992, **2**(1), 13-18, Hydrothermal synthesis and characterization of piezoelectric Lithium Tetraborate, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Crystals.
- Byrappa, K., Shekar, K. V. K., Galí, S. y Cárdenas, A., I. C. C. G. San Diego, U. S. A., (1992), Crystal growth, structure and properties of $\text{LiH}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, new superionic borates.
- Cannillo, E., Dal Negro, A., Ungaretti, L., (1973), Am. Mineral, **58**, 110-115. The crystal structure of ezcurrite.
- Chen, C., Wu, B., Jiang, E. y You, G. (1984). Sci. Sin. B, **7**, 598-604.
- Christ, C. L. y Clark, Joan R., (1977), Phys. Chem. Minerals, **2**, 59-87. A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates.
- Corazza, E., Menchetti, S., Sabelli, C.: The crystal structure of nasinite, $\text{Na}_2[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acta cryst. **B31**, 2405-2410 (1975b).
- Cromer, D. T. y Waber, J. T., (1974), International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Pres. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- Doménech, M. V. y Solans, J. (1982), Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo, **12**, 37-48. Los boratos hidratados de metales alcalinos. Ensayo de clasificación.
- Doménech, M. V., Solans, J. y Solans, X., (1981). Acta Cryst. **B37**, 643-645. The α phase of ammonium pentaborate tetrahydrate.
- Driscoll, C. M. H., Fisher, E. S., Furett, A. C., Padovani, R., Richards, D. J. y Wall, B. F., Radiat. Prot. Dosim., (1984), **6**, 305-308.
- Exarhos, G. J. y Risen, W. M., (1971), Chem. Phys. Lett., **10**, 484.

- Johnson, C. K., (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Krogh-Moe, J., Acta Cryst. (1962), **15**, 190-193, The crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.
- Krogh-Moe, J., Acta Cryst. (1968), **B24**, 179-181, Refinement of the crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.
- Krogh-Moe, J., Phys. Chem. Glasses, (1965), **6**, 46.
- Kamitsos, E. I., Patsis, A. P., Karakassides, M. A. y Chryssikos, G. D., (1990), Journal of Non-Crystalline, **126**, 52-67, Infrared reflectance spectra of lithium boarte glasses.
- Kamitsos, E. I., Karakassides, M. A. y Chryssikos, G. D., (1987), J. Phys. Chem., **91**, 1073.
- Kamitsos, E. I., Karakassides, M. A. y Chryssikos, G. D., (1987), Phys. Chem. Glasses, **28**, 203.
- Kamitsos, E. I. y Karakassides, M. A., Phys. Chem. Glasses, (1989), **30**, 19.
- Kamitsos, E. I., Karakassides, M. A. y Chryssikos, G. D., (1987), J. Phys. Chem., **91**, 5807.
- Katsumata, T., Konoura, H., Journal of Crystal Growth, (1992), **121**, 737-742, Moisture contents of $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ glass and crystals.
- Merlino, S. y Sartori, F., (1972), Acta Cryst., **B28**, 3559-3567. The crystal structure of Sborgite, $\text{NaB}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Merlino, S. y Sartori, F., (1969), Acta Cryst., **B25**, 2264-2270. The crystal structure of larderellite, $\text{NH}_4\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Motherwell, W. D. S. y Clegg, W., (1978). PLUTO78. Program for plotting molecular

and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.

- Morimoto, N., The crystal structure of borax. Mineral. J. (Japan) **2**, 1-18, (1976)
- Natajara, M., Faggiani R. y Brown, I. D., Cryst.,Struc. Com. (1979), **8**, 367-370, Dilithium Tetraborate, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$.
- Radaev, S. F., Maximov, B. A., Simonov, V. I., Andreev, B. V. y D'yakov, V. A., Acta Cryst. (1992), **B48**, 154-160, Deformation Density in Lithium Triborate, LiB_3O_6 .
- Radaev, S. F., Muradyan, L. A., Malakhova, L. F., Burak, Ya. V. y Simonov, V. I., Kristallografiya (1989), **34**, 1400-1407, Atomic structure and density of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$.
- Sheldrick, G. M., (1985). SHELXS86. In Crystallographic Computing 3, edited by G. M. Sheldrick, C. Kruger & R. Goddard, pp. 175-189. Oxford Univ. Press.
- Sheldrick, G. M., (1976). SHELX76. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- Whatmore, R. W., Shorrocks, N. M., Ohara, C., Ainger, F. W. y Young, I. M., Electron. Lett., (1981), **17**, 11-12.
- Zachariasen, W. H., (1937), Z. Kristallogr. **98**, 266.

4. ESTRUCTURA CRISTALINA DE DIFOSFATOS METALICOS CON PROPIEDADES DE CONDUCCION IONICA.

4.1 Introducción

El estudio de nuevos conductores de iones rápidos de sodio e hidrógeno ha aumentado, como consecuencia del descubrimiento y posterior desarrollo de un «super conductor» de iones de sodio tridimensional denominado NASICON (Hong, 1976; Goodenough, et. al., 1976 y Kafilas, Cava, 1979). Sin embargo, este super conductor, NASICON, presenta ciertos problemas, como por ejemplo, en la composición, la cual es no-estequiométrica, mecanismo de conducción complejo, carencia de monocristales, etc. (Byrappa, et. al., 1985). Por tales razones, se ha comenzado a investigar en nuevos conductores que no presenten tales características. Byrappa, et. al. en 1989A, 1989B, sintetiza mediante la técnica hidrotermal, nuevos cristales conductores de iones rápidos, tales como, la familia $\text{NaMH}(\text{P}_2\text{O}_7)$, con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn ; y $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Las medidas de conductividad iónica para $\text{NaMH}(\text{P}_2\text{O}_7)$, con $\text{M} = \text{Co}$ y Ni , y $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, (Byrappa, et. al. 1989A, 1989B) fueron llevadas a cabo a partir de la temperatura ambiente hasta los 300°C . Se obtuvieron los gráficos de Arrhenius ($\ln(\sigma T)$ versus $10^3/T$), para cada uno de los cristales mencionados anteriormente. Los valores de conductividad iónica para la familia $\text{NaMH}(\text{P}_2\text{O}_7)$ con $\text{M} = \text{Co}$ y Ni , se ubica en el rango de 10^{-1} a 10^{-2} (Ωcm) con energías de activación de 0.30 eV y 0.50 eV, respectivamente (Byrappa, et. al., 1989A, 1989B). Para el caso del Zn y Mn , las medidas de conductividad se realizarán posteriormente, debido a que los cristales no

son de muy buena calidad. En lo que respecta al cristal de $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_n$, la conductividad iónica está en el rango de 10^{-1} a 10^{-2} (Ωcm)⁻¹ para 300 °C y 1 KMz de frecuencia, con una energía de activación de 0.30 eV.

4.2 Síntesis de NaMHP_2O_7 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) y $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_n$

La síntesis de los cristales de NaMHP_2O_7 , con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn , fue realizada por la técnica hidrotermal (Byrappa, et. al., 1989A), utilizando autoclaves del tipo Morey, con una temperatura de 530 K y una presión de 10 MPa. Al inicio los materiales se encontraban bajo la siguiente razón molar:



lo que fue colocado en una funda de teflón. Después de siete días se obtuvieron cristales de tamaño entre 0.1 a 1 mm. Los cristales presentan los siguientes colores: rosa fucsia, amarillo, incoloro y azul, para $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn respectivamente. Su forma es pseudo-rombohédrica.

En lo que respecta a la síntesis de $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_n$, (Byrappa, et. al., 1989A) es análoga al caso anterior en la parte experimental. Los materiales fueron Na_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 y H_2O en la razón molar 4:1:17.5:4. Los cristales obtenidos no presentan color, poseen un lustre vítreo.

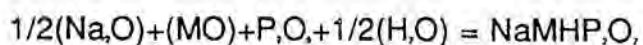
Al observar la razón molar de la familia NaMHP_2O_7 , utilizada en la síntesis, se encuentra que se usó Zr en el inicio de la composición, lo cual nosotros no encontramos mediante radiación-x. Creemos que de existir Zr, éste lo está en una pequeña cantidad. Esta pequeña cantidad podría estar presumiblemente acompañada

de una deficiencia en la ocupación de la posición del átomo de Na; según Goodenough, Hong & Kafalas (1976), tal deficiencia podría ser un prerequisite para la movilidad en el caso del Na. Parece probable que la cantidad de Zr pueda variar de una preparación a otra, junto con la conductividad de los cristales. No parece probable que la presencia de Zr, se compense por una deficiencia del H, puesto que las distancias O - H \cdots O son muy cortas (2.44 Å). Por lo tanto, la fórmula para esta familia de compuestos es presumiblemente, $\text{Na}_{1-x}\text{M}_x\text{ZrHP}_2\text{O}_{10}$, con un valor para x de 0.1 o menor. Nótese que los resultados los hemos expresado en un modelo basado en $x = 0$, es decir, con la fórmula, $\text{NaMHP}_2\text{O}_{10}$. Por lo tanto, los resultados obtenidos, corrigen la asunción previa de la fórmula $\text{Na}_x\text{MZr}(\text{P}_2\text{O}_7)_x$, para los mismos cristales, y que se basaba en análisis químicos deficientes.

4.3.1 Estudio de $\text{NaMHP}_2\text{O}_{10}$ mediante la Microsonda Electrónica

Se utilizaron cristales de composición $\text{NaMHP}_2\text{O}_{10}$, los cuales fueron introducidos en una materia plástica líquida, la que una vez endurecida, se pule para que una sección del cristal permanezca prácticamente en su superficie. Los análisis se realizaron bajo las siguientes condiciones experimentales: tensión de aceleración 15 kV para M = Co, Ni, Mn y Zn, y de 7 kV para Na y P, tiempo de conteo 10 s, corriente de muestreo 10 nA para todos los elementos anteriores, diámetro de la sonda 1 μm , registrándose mediciones en tres zonas para cada uno de los cristales: bordes izquierdo y derecho, centro. La conductividades eléctrica y térmica de la muestra se asegura mediante una película de carbón, y por último, la muestra permanece inmóvil bajo la sonda (Autefage, et.al., 1980). La Microsonda es CAMEBAX SX-50.

La composición la expresamos en términos de óxidos como:



Los análisis muestran pequeñas variaciones en las composiciones de los diferentes óxidos en las distintas zonas señaladas anteriormente, debido a esto, hemos obtenido el promedio para cada uno de los óxidos. El término H_2O no fue determinado.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores teóricos y con la microsonda electrónica de los óxidos de cada uno de las de los cristales utilizando la solución estructural obtenida mediante difracción de rayos - x.

Tabla 4.1 Composición química (en % atómico) de NaMHP_2O_7 , obtenido en forma teórica y por análisis de microsonda electrónica de óxidos.

Composición	Valor teórico	Valor obtenido con M. E.
-------------	---------------	--------------------------

M = Co

1/2(Na ₂ O)	12.09	12.11
P ₂ O ₅	55.37	58.09
CoO	29.23	27.37
Total	96.69	97.57

M = Ni

1/2(Na ₂ O)	12.10	12.11
P ₂ O ₅	55.42	56.16
NiO	29.17	28.67
Total	96.69	96.94

M = Mn

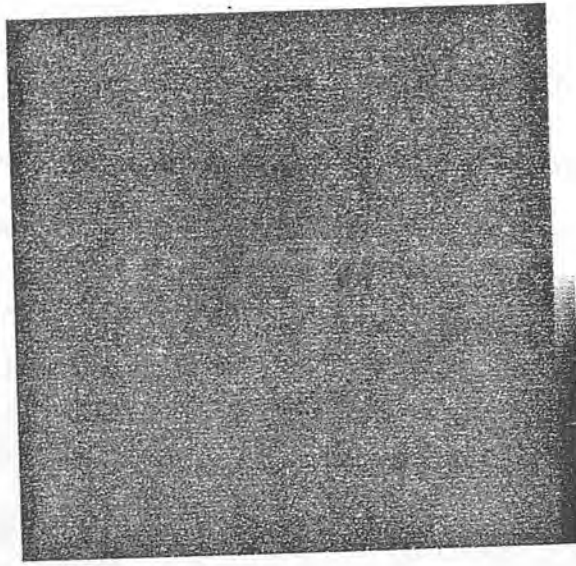
79

1/2(Na ₂ O)	12.28	11.94
P ₂ O ₅	56.24	58.00
MnO	28.11	28.73
Total	96.63	98.67

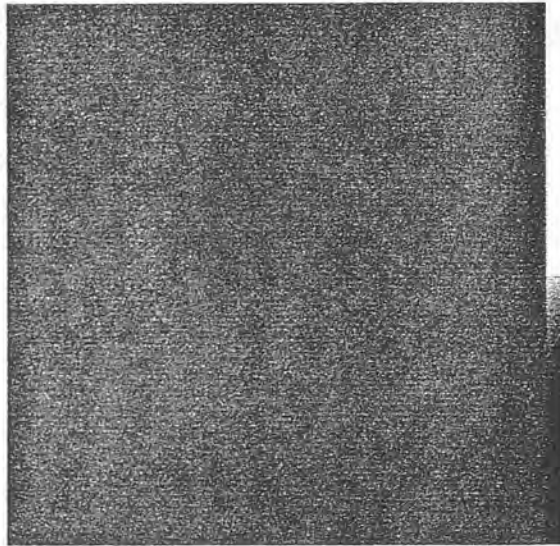
M = Zn

1/2(Na ₂ O)	11.79	11.58
P ₂ O ₅	54.00	57.33
ZnO	30.97	30.90
Total	96.76	99.81

Las Figuras 4.1 (a) y (b); y 4.2, representan cartas de distribución de diferentes componentes del cristal NaZnHP₂O₇, obtenido en un barrido con la microsonda electrónica. Los puntos más claros corresponden a la presencia del elemento analizado.



(a)



(b)

Fig. 4.1 Concentraciones en el compuesto $\text{NaZnHP}_2\text{O}_7$, a) Zn b) P.

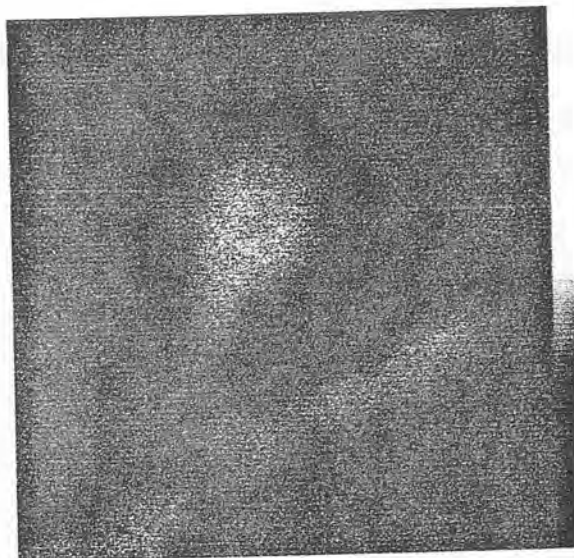


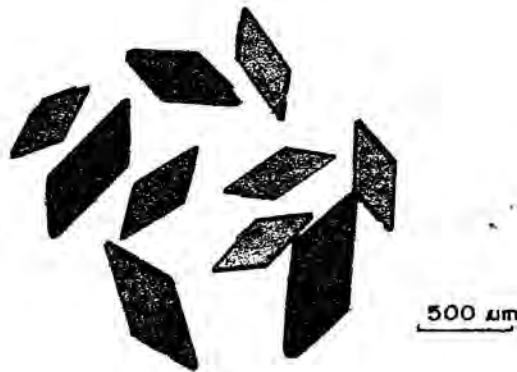
Fig. 4.2 Concentración de Na en $\text{NaZnHP}_2\text{O}_7$.

4.3.2 Morfología de los cristales NaMHP_2O_7 (con $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$)

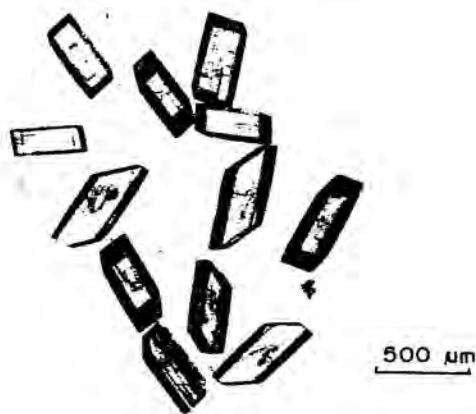
En general, estos compuestos obtenidos por el método hidrotermal son de buena calidad con caras bien desarrolladas. Los cristales logran tamaños máximos de $2 \times 3 \times 3$ mm aproximadamente y son totalmente transparentes en el espectro visible. Las fotografías de los cristales se muestran en las Figs. 4.3 y 4.4 (con a y b ambas). Los cristales tienen los siguientes colores: rosa fucsia, amarillo y azul, para $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ($M = \text{Zn}$, no tenemos fotos a color). En el caso de $M = \text{Mn}$ es incoloro.

Se determinaron los ángulos entre las caras solo de algunos cristales ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), utilizando el «Goniómetro de Reflección de dos círculos» (Galí, 1992). Las formas observadas para el caso de $M = \text{Co}$ son: $\{01\bar{1}\}$, $\{010\}$ y $\{1\bar{1}1\}$, para $M = \text{Ni}$, se

obtuvieron $\{010\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}\}$ y $\{100\}$, en orden decreciente de prominencia, excepto para el Ni donde las dos primeras formas son iguales. Las Figuras 4.5 (a) y (b); y 4.6 fueron realizadas con el Programa computacional «SHAPE» (1989).



(a)

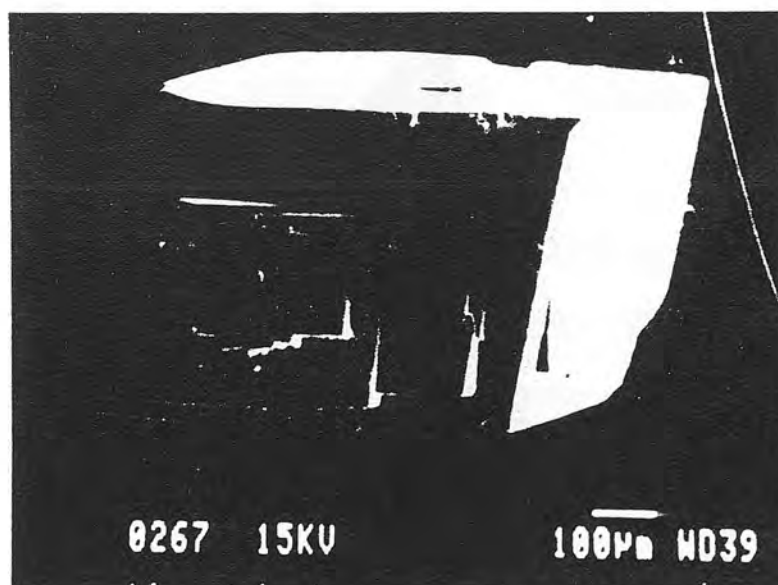


(b)

Fig. 4.3 Monocristales de: a) NaCoHP₂O₇, b) NaNiHP₂O₇.



(c)



(d)

Fig. 4.4 Monocristales de: c) NaMnHP₂O₇, d) NaZnHP₂O₇,

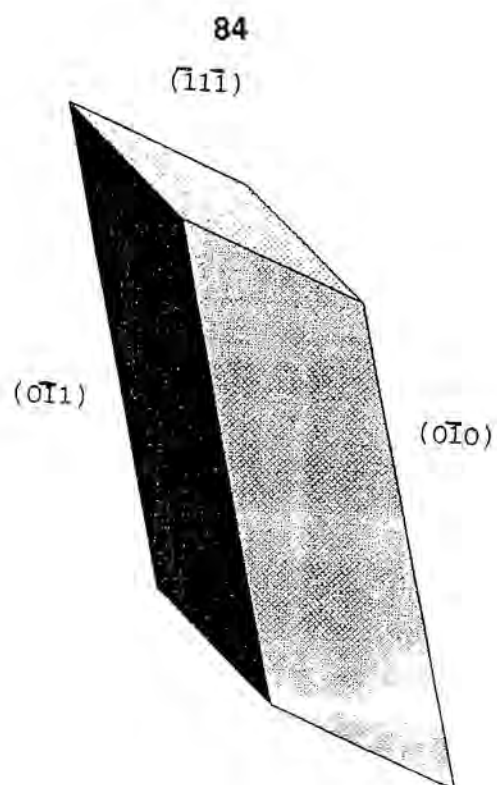


Fig. 4.5 Morfología del cristal triclinico $\text{NaHCoP}_2\text{O}_7$.

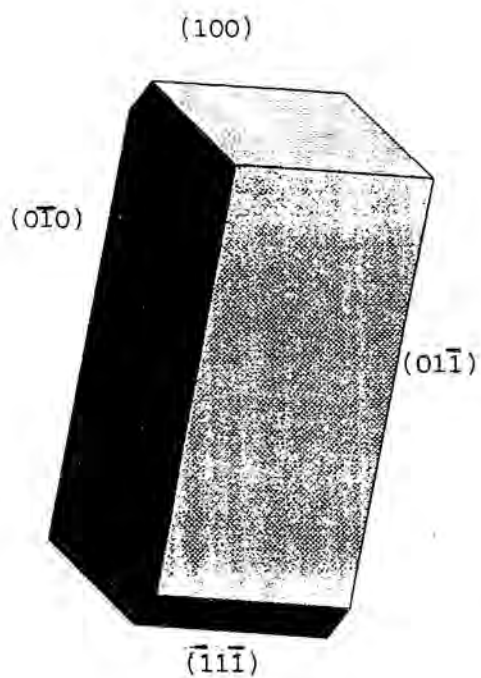


Fig. 4.6 Morfología del cristal triclinico $\text{NaHNiP}_2\text{O}_7$.

4.3.3 Parámetros de celdas de NaMHP₂O₇ (M = Co, Ni, Mn, Zn)

En las estructuras de la familia NaMHP₂O₇, fueron registradas las intensidades con parámetros de celda unitaria diferentes para cada una de ellas. Hemos elegido como parámetros «tipo» los de la estructura con M = Co, transformando los parámetros de las otras estructuras a parámetros semejantes a ésta (Galí, 1992).

Los parámetros iniciales de las celdas de la familia NaMHP₂O₇, con M = Co, Ni, Mn y Zn, manteniendo este orden, son:

M	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Co	6.518(3)	7.267(2)	6.508(3)	122.99(2)	92.34(2)	93.52(1)
Ni	6.471(3)	6.489(2)	6.545(3)	112.48(2)	83.90(2)	91.65(2)
Mn	6.517(2)	6.657(2)	6.706(2)	83.85(1)	67.75(2)	87.78(2)
Zn	6.509(3)	6.672(3)	6.486(3)	66.86(3)	87.91(3)	83.76(3)

En el caso de M = Ni, transformamos los parámetros de la celda a una nueva base (vectores con primas) desde la base antigua (vectores sin primas): $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = -\mathbf{b} - \mathbf{c}$, $\mathbf{c}' = -\mathbf{b}$. La relación entre las dos bases permite determinar la matriz de transformación (A) que la expresamos como:

$$A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Los índices de Miller fueron transformados mediante la expresión:

$$(H_{NUEVO}, K_{NUEVO}, L_{NUEVO})^T = (A) * (H_{ANTIGUO}, K_{ANTIGUO}, L_{ANTIGUO})^T \quad [4.1]$$

y las coordenadas, a su vez, se transforman como:

$$(x_{nuevo}, y_{nuevo}, z_{nuevo})^T = (A^T)^{-1} (x_{antiguo}, y_{antiguo}, z_{antiguo})^T \quad [4.2]$$

Para los casos con $M = Mn$ y Zn , la relación entre los vectores bases son: $a' = b$, $b' = a - c$, $c' = -a$ y $a' = a$, $b' = -b + c$, $c' = -c$, respectivamente. Realizando el mismo procedimiento para $M = Ni$; se encuentran los nuevos parámetros de celda, los hkl y coordenadas. Lo expuesto indica, que para una estructura dada, por ejemplo $NaCoHP_2O_7$, las tres celdas posibles, y por que hemos escogido la más "rara".

Los resultados son expuestos en las Tablas que se muestran a continuación.

4.3.4 Resolución estructural de la familia $NaMHP_2O_7$ ($M = Co, Ni, Mn$ y Zn)

Los diferentes cristales elegidos, presentaban una forma prismática (0.1x0.1x0.2 mm aproximadamente) y fueron colocados en un difractómetro Philips PW-1100, con monocromador de grafito. Los parámetros de la celda unitaria fueron determinados a través del centrado automático de 20 reflexiones y ajustadas por mínimos cuadrados, con el ángulo θ variando entre: $6 < \theta < 12^\circ$ para $M = Co, Ni, Mn$ y Zn (mantendremos este orden para M , en todo lo que sigue). La técnica de barrido fue $w/2\theta$, a razón de $0.03^\circ/s$, con una anchura en θ de 0.9° . 1444, 1123, 934 y 1321 reflexiones fueron medidas con θ comprendido entre $2 < \theta < 25^\circ$. Se consideraron observadas bajo la condición $I \geq 2.5\sigma(I)$ 1404, 1075, 842 y para $M = Zn$ 1083 con I

$\geq 2.0\sigma(I)$. Tres reflexiones fueron medidas cada dos horas como control de la intensidad y orientación para cada uno de los cristales, no observándose decaimientos significativos. Correcciones de Lorentz - polarización fueron realizadas para todos los cristales y de absorción solo para $M = \text{Zn}$.

Las estructuras fueron resueltas por síntesis de Patterson, utilizando el programa computacional SHELX86 (Sheldrick, 1990) y afinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa con el programa SHELX76 (Sheldrick, 1976), excepto en el caso de $M = \text{Zn}$, donde fue utilizado el programa SHELXL-93, el cual realiza el afinamiento de mínimos cuadrados sobre F^2 . f , f' y f'' fueron obtenidos de las Tablas Internacionales de Cristalografía (International Tables for X-ray Crystallography, 1974, Vol. IV).

4.3.5 Datos cristalográficos de la familia NaMHP_2O_7 .

Las siguientes Tablas numeradas desde la 4.2 a 4.16 se muestran datos cristalográficos, coordenadas atómicas y parámetros térmicos isotrópicos equivalentes, y por último, los parámetros térmicos anisotrópicos, para cada uno de los compuestos de la familia.

4.3.5.1 NaCoHP₂O₆Tabla 4.2 Datos cristalográficos de NaCoHP₂O₆

Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a(Å)	6.518(3)
b(Å)	7.267(2)
c(Å)	6.508(3)
$\alpha(^{\circ})$	122.99(2)
$\beta(^{\circ})$	92.34(2)
$\gamma(^{\circ})$	93.52(1)
Z	2
D.(gcm ⁻³)	3.318
Rango de hkl:	-9, 9; -10, 8; 0, 8
$\mu(\text{cm}^{-1})$	40.2
R	0.0449
wR	0.0515
Nº de parámetros y reflexiones	104; 1404 ($I \geq 2.5\sigma(I)$)
$\rho(\text{máx})$ y $\rho(\text{mín})$ (e/Å ³)	1.4 ; -2.2

$(\Delta/\sigma)_{\sim}$	0.09
w'	$[\sigma'(F_{\sim})+0.000446F_{\sim}']$
$F(000)$	250

Tabla 4.3 Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros térmicos equivalentes isotrópicos expresados en (\AA^2) de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$.

$$B_{\text{eq}} = \left(\frac{8\pi^2}{3} \right) (U_{11} + U_{22} + U_{33}) \quad [4.3]$$

para el tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$
Co	-0.1456 (1)	0.1105 (1)	-0.1063 (1)	0.78 (2)
P (1)	0.3574 (1)	0.2197 (1)	-0.0271 (1)	0.67 (2)
P (2)	0.1204 (1)	0.3638 (1)	-0.3039 (1)	0.71 (2)
Na	0.3559 (3)	0.7470 (3)	0.5247 (4)	4.58 (8)
O (1)	0.1726 (3)	0.0529 (3)	-0.0837 (4)	0.87 (6)
O (2)	-0.0765 (3)	0.2476 (3)	-0.3010 (4)	1.02 (7)
O (3)	-0.4646 (3)	0.1086 (3)	-0.1711 (4)	1.04 (7)
O (4)	-0.1140 (3)	0.4037 (3)	0.2351 (4)	1.03 (7)
O (5)	-0.2107 (3)	-0.2204 (3)	-0.4442 (4)	1.08 (7)
O (6)	0.2888 (3)	0.3788 (3)	-0.1077 (4)	0.97 (7)
O (7)	0.4112 (3)	0.3726 (3)	0.2506 (4)	1.00 (7)
H	0.2486 (89)	0.2795 (85)	0.3828 (109)	3.79 (45)

Tabla 4.4 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) de NaCoHP₂O₇

Octaedro de Co

Co	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1)'
O(1)	<u>2.156(2)</u>	90.6(1)	170.3(1)	93.3(1)	90.3(1)	80.9(1)
O(2)	2.985(3)	<u>2.042(2)</u>	92.3(1)	96.0(1)	92.0(1)	171.1(2)
O(3)	4.242(2)	2.986(2)	<u>2.102(2)</u>	95.6(1)	80.4(1)	95.7(1)
O(4)	3.070(3)	3.051(2)	3.087(2)	<u>2.067(2)</u>	171.2(2)	87.1(1)
O(5)	3.088(2)	3.053(3)	2.776(2)	4.253(3)	<u>2.200(2)</u>	85.5(1)
O(1)	2.784(3)	4.164(2)	3.140(2)	2.895(2)	2.944(2)	<u>2.136(2)</u>

Aniones de P₂O₇

P(1)	O(1)	O(3)'	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.534(2)</u>	111.8(1)	108.3(1)	110.4(1)
O(3)'	2.514(2)	<u>1.502(2)</u>	107.1(1)	114.6(1)
O(6)	2.527(3)	2.487(2)	<u>1.587(2)</u>	104.2(1)
O(7)	2.510(3)	2.550(2)	2.456(3)	<u>1.529(2)</u>

P(2)	O(2)	O(4)''	O(5)''	O(6)
O(2)	<u>1.498(2)</u>	117.0(1)	110.9(1)	108.4(1)
O(4)''	2.514(2)	<u>1.498(2)</u>	111.0(1)	105.1(1)
O(5)''	2.557(2)	2.516(2)	<u>1.554(2)</u>	104.8(1)
O(6)	2.499(3)	2.462(2)	2.499(2)	<u>1.602(2)</u>

P(1)-P(2) 2.958(1) P(1)-O(6)-P(2) 136.2(1)

Poliedro de **Na** (distancias inferiores a 3.50 Å)

O(1)⁺ 2.696(3)

O(2)⁺ 2.301(3)

O(3)⁺ 3.094(3)

O(3)⁻ 2.442(3)

O(4)⁻ 2.825(3)

O(5)⁻ 2.810(3)

O(6)⁺ 3.411(3)

O(7) 2.367(3)

O(7)⁻ 2.562(3)

H

O(5)⁻ --- H --- O(7) 2.445(2)

Códigos de simetría

i : -x , -y , -z

ii : x+1 , y , z

iii : -x , -y+1 , -z

iv : -x , -y , -z-1

v : x , y+1 , z+1

vi : x+1 , y+1 , z+1

vii : -x , -y+1 , -z+1

viii : -x+1 , -y+1 , -z+1

ix : -x+1 , -y+1 , -z

Tabla 4.5 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de NaCoHP₂O₆.

$$\text{Exp}(-2\pi^2 h_i h_j \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* U_{ij}) \quad [4.4]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co	77 (2)	88 (2)	104 (2)	39 (2)	-19 (2)	-12 (2)
P (1)	68 (3)	67 (3)	88 (3)	26 (2)	-22 (2)	-15 (2)
P (2)	84 (3)	77 (3)	78 (3)	28 (2)	-18 (2)	-7 (2)
Na	493 (12)	203 (8)	539 (8)	-100 (8)	-407 (10)	132 (7)
O (1)	69 (7)	110 (8)	124 (8)	53 (7)	-37 (6)	-29 (6)
O (2)	87 (8)	157 (9)	138 (8)	81 (7)	-9 (7)	-14 (6)
O (3)	77 (8)	128 (9)	129 (9)	31 (7)	0 (7)	2 (6)
O (4)	153 (9)	78 (8)	124 (9)	35 (7)	-24 (7)	1 (6)
O (5)	170 (9)	94 (8)	88 (8)	16 (7)	4 (7)	-8 (7)
O (6)	109 (8)	119 (8)	138 (8)	75 (7)	-45 (7)	-21 (6)
O (7)	120 (8)	128 (9)	85 (8)	34 (7)	-23 (6)	-31 (6)
H	480 (170)					

4.3.5.2 NaNiHP₂O₇Tabla 4.6 Datos cristalográficos de NaNiHP₂O₇.

Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a(Å)	6.471(3)
b(Å)	7.243(2)
c(Å)	6.489(3)
$\alpha(^{\circ})$	123.39(2)
$\beta(^{\circ})$	91.65(2)
$\gamma(^{\circ})$	94.03(1)
Z	2
D.(gcm ⁻³)	3.375
Rango de hkl:	-9, 9; -10, 9; 0, 9
$\mu(\text{cm}^{-1})$	45.31
R	0.0505
wR	0.0538
Nº de parámetros y reflexiones	104; 1075 ($ I \geq 2.5\sigma(I)$)
$\rho(\text{máx})$ y $\rho(\text{mín})$ (e/Å ³)	1.5 ; -2.3

$(\Delta\sigma)_{\text{max}}$	0.03
w'	$[\sigma'(F_s)+0.000186F_s]/1.618$
$F(000)$	252

Tabla 4.7 Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros térmicos equivalentes isotrópicos expresados en (\AA^2) (ver ecuación [4.3]) de $\text{NaNiHP}_2\text{O}_7$.

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$
Ni	-0.1492 (1)	0.1084 (1)	-0.1054 (1)	0.70 (3)
P (1)	0.3585 (2)	0.2189 (2)	-0.0256 (2)	0.66 (4)
P (2)	0.1186 (2)	0.3642 (2)	-0.3014 (2)	0.69 (5)
Na	0.3522 (6)	0.7454 (5)	0.5309 (7)	4.23 (15)
O (1)	0.1709 (6)	0.0518 (6)	-0.0838 (7)	0.81 (13)
O (2)	-0.0806 (6)	0.2489 (6)	-0.2951 (7)	0.99 (13)
O (3)	-0.4597 (6)	0.1039 (6)	-0.1665 (7)	0.98 (13)
O (4)	-0.1129 (6)	0.4019 (6)	0.2314 (7)	1.01 (13)
O (5)	-0.2028 (6)	-0.2193 (6)	-0.4407 (7)	1.00 (13)
O (6)	0.2927 (6)	0.3757 (6)	-0.1118 (7)	0.89 (13)
O (7)	0.4105 (6)	0.3741 (6)	0.2540 (7)	0.94 (14)
H	0.3494 (189)	0.2742 (214)	0.2623 (210)	5.92 (104)

Tabla 4.8 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) de $\text{NaNiHP}_2\text{O}_7$

Octaedro de Ni

Ni	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1)
O(1)	<u>2.115(4)</u>	92.6(1)	170.0(1)	93.6(1)	89.6(1)	80.5(1)
O(2)	2.986(3)	<u>2.016(4)</u>	91.3(2)	94.5(2)	92.3(2)	172.9(2)
O(3)	4.171(4)	2.922(4)	<u>2.071(4)</u>	95.3(2)	81.0(2)	95.3(1)
O(4)	3.025(3)	2.975(4)	3.035(3)	<u>2.034(4)</u>	172.3(2)	87.5(2)
O(5)	3.012(4)	3.012(3)	2.746(4)	4.182(3)	<u>2.157(4)</u>	86.1(1)
O(1)	2.728(3)	4.114(3)	3.089(4)	2.863(3)	2.912(4)	<u>2.107(4)</u>

Aniones de P_2O_7

P(1)	O(1)	O(3)*	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.531(4)</u>	111.5(2)	107.8(2)	110.5(2)
O(3)*	2.513(3)	<u>1.508(4)</u>	107.7(2)	113.7(2)
O(6)	2.525(4)	2.505(4)	<u>1.593(4)</u>	105.1(2)
O(7)	2.514(3)	2.543(4)	2.478(3)	<u>1.529(2)</u>

P(2)	O(2)	O(4)*	O(5)*	O(6)
O(2)	<u>1.500(4)</u>	116.7(2)	109.2(2)	109.1(2)
O(4)*	2.552(3)	<u>1.497(4)</u>	110.5(2)	105.8(2)
O(5)*	2.486(4)	2.503(4)	<u>1.549(4)</u>	104.5(2)
O(6)	2.533(3)	2.478(4)	2.499(4)	<u>1.607(4)</u>

P(1)-P(2) 2.977(2) P(1)-O(6)-P(2) 136.9(3)

Poliedro de **Na** (distancias inferiores a 3.50 Å)

O(1)^{*} 2.642(5)

O(2)^{*} 2.315(4)

O(3)^{*} 3.177(4)

O(3)^{*} 2.426(4)

O(4)^{*} 2.763(5)

O(5)^{*} 2.854(5)

O(6)^{*} 3.385(4)

O(7) 2.330(4)

O(7)^{*} 2.539(4)

H

O(5)^{*} --- H --- O(7) 2.431(4)

Códigos de simetría

Análogos al caso 4.3.5.1

Tabla 4.9 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (ver ecuación [4.4]) de $\text{NaNiHP}_2\text{O}_7$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ni	103 (3)	83 (3)	88 (3)	43 (3)	60 (2)	65 (2)
P (1)	102 (5)	73 (5)	79 (6)	35 (5)	55 (4)	67 (4)
P (2)	112 (6)	68 (5)	79 (6)	31 (5)	69 (4)	68 (4)
Na	507 (20)	190 (14)	517 (22)	-53 (14)	-299 (17)	184 (14)
O (1)	125 (16)	91 (15)	88 (17)	44 (14)	53 (13)	36 (13)
O (2)	116 (16)	132 (17)	140 (18)	75 (15)	58 (14)	53 (13)
O (3)	113 (16)	114 (16)	112 (17)	33 (14)	72 (14)	59 (13)
O (4)	166 (17)	102 (16)	99 (17)	38 (14)	25 (14)	82 (14)
O (5)	175 (18)	115 (17)	69 (16)	31 (14)	65 (14)	52 (14)
O (6)	132 (17)	105 (16)	137 (18)	83 (15)	33 (14)	61 (14)
O (7)	180 (18)	109 (17)	59 (17)	36 (14)	56 (14)	48 (14)
H	750 (394)					

4.3.5.3 $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$

Tabla 4.10 Datos cristalográficos de $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$

Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
$a(\text{\AA})$	6.657(2)
$b(\text{\AA})$	7.372(3)
$c(\text{\AA})$	6.517(2)
$\alpha(^{\circ})$	122.66(1)

$\beta(^{\circ})$	92.22(2)
$\gamma(^{\circ})$	93.65(2)
Z	2
D.(gcm ⁻³)	3.136
Rango de hkl:	-7, 7; -9, 7; 0, 7
$\mu(\text{cm}^{-1})$	32.44
R	0.0354
wR	0.0391
Nº de parámetros y reflexiones	104; 842 ($I \geq 2.5\sigma(I)$)
$\rho(\text{máx})$ y $\rho(\text{mín})$ (e/Å ³)	0.8 ; -1.0
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.007
w ²	$[\sigma^2(F_o) + 0.003262F_o^2]$
F(000)	246

Tabla 4.11 Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros térmicos equivalentes isotrópicos expresados en (\AA^2) (ver ecuación [4.3]) de $\text{NaMnHP}_2\text{O}_8$.

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$
Mn	-0.1502 (1)	0.1145 (1)	-0.1107 (1)	1.18 (3)
P (1)	0.3531 (1)	0.2211 (1)	-0.0322 (2)	1.06 (4)
P (2)	0.1268 (1)	0.3664 (1)	-0.3091 (2)	1.05 (4)
Na	0.3492 (3)	0.7437 (3)	0.5309 (4)	3.96 (8)
O (1)	0.1742 (3)	0.0575 (4)	-0.0871 (4)	1.24 (9)
O (2)	-0.0705 (3)	0.2573 (4)	-0.3065 (4)	1.41 (9)
O (3)	-0.4727 (3)	0.1137 (4)	-0.1736 (4)	1.60 (10)
O (4)	-0.1255 (3)	0.4058 (4)	0.2430 (4)	1.41 (9)
O (5)	-0.2206 (3)	-0.2234 (4)	-0.4462 (4)	1.44 (9)
O (6)	0.2843 (4)	0.3830 (4)	-0.1050 (4)	1.37 (9)
O (7)	0.4080 (3)	0.3691 (4)	0.2449 (4)	1.37 (9)
H	0.3273 (89)	0.2952 (97)	0.3800 (96)	5.33 (44)

Tabla 4.10 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) de NaMnHP₂O₇Octaedro de **Mn**

Mn	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1)'
O(1)	<u>2.241(2)</u>	88.7(1)	170.8(1)	94.0(1)	90.9(1)	80.3(1)
O(2)	3.044(2)	<u>2.110(2)</u>	94.3(1)	97.0(1)	95.0(1)	168.9(1)
O(3)	4.396(3)	3.138(2)	<u>2.169(2)</u>	94.2(1)	80.2(1)	96.2(1)
O(4)	3.198(3)	3.175(3)	3.150(2)	<u>2.130(2)</u>	167.1(1)	85.8(1)
O(5)	3.205(2)	3.222(2)	2.854(2)	4.360(3)	<u>2.258(2)</u>	83.2(1)
O(1)'	2.895(2)	4.336(2)	3.286(2)	2.982(2)	2.992(3)	<u>2.247(2)</u>

Aniones de **P₂O₇**

P(1)	O(1)	O(3)'	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.523(2)</u>	111.9(1)	108.7(1)	110.3(1)
O(3)'	2.499(2)	<u>1.495(2)</u>	108.5(1)	113.6(1)
O(6)	2.528(3)	2.502(2)	<u>1.588(2)</u>	103.4(1)
O(7)	2.510(2)	2.536(2)	2.450(3)	<u>1.535(2)</u>

P(2)	O(2)	O(4)*	O(5)*	O(6)
O(2)	<u>1.501(2)</u>	116.5(1)	110.7(1)	108.0(1)
O(4)*	2.545(2)	<u>1.492(2)</u>	111.6(1)	104.3(1)
O(5)*	2.507(3)	2.514(2)	<u>1.546(2)</u>	104.8(1)
O(6)	2.516(2)	2.450(2)	2.499(3)	<u>1.607(2)</u>

P(1)-P(2) 2.959(1) P(1)-O(6)-P(2) 135.6(2)

Poliedro de Na (distancias menores que 3.50 Å)

O(1)⁻ 2.694(3)

O(2)⁻ 2.315(3)

O(3)⁻ 3.144(3)

O(3)⁺ 2.509(3)

O(4)⁺ 2.705(2)

O(5)⁻ 2.850(3)

O(6)⁺ 3.542(2)

O(7) 2.427(2)

O(7)⁻ 2.596(3)

H

O(5)⁻ --- H --- O(7) 2.431(2)

Códigos de simetría

Análogos al caso 4.3.5.1

Tabla 4.12 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (ver ecuación [4.4]), de $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn	112 (4)	152 (4)	193 (4)	101 (3)	15 (2)	-11 (2)
P (1)	95 (5)	135 (5)	171 (5)	84 (4)	6 (3)	-14 (3)
P (2)	114 (4)	136 (5)	148 (5)	80 (4)	6 (3)	9 (3)
Na	430 (11)	254 (9)	528 (11)	36 (9)	-260 (9)	81 (8)
O (1)	124 (10)	154 (11)	206 (12)	113 (10)	-11 (8)	-43 (8)
O (2)	149 (11)	228 (12)	199 (12)	146 (10)	15 (8)	-11 (9)
O (3)	111 (11)	222 (13)	230 (13)	95 (11)	23 (9)	11 (9)
O (4)	186 (12)	172 (12)	178 (12)	100 (10)	-2 (9)	0 (9)
O (5)	183 (12)	158 (11)	202 (12)	95 (10)	54 (9)	-14 (9)
O (6)	167 (11)	164 (11)	207 (13)	121 (10)	-26 (9)	-26 (9)
O (7)	165 (11)	184 (12)	169 (12)	101 (10)	6 (9)	-33 (9)
H	675 (168)					

4.3.5.4 $\text{NaZnHP}_2\text{O}_7$

Como los cristales son de baja calidad los resultados en las distancias de enlace, así como en los ángulos son inexactos (Tabla 4.15). Se realizó una corrección empírica de absorción mediante el programa DIFABS (Walker y Stuart, 1983). El programa hace correcciones de absorción en cristales sin necesidad de conocer sus dimensiones o del coeficiente de absorción lineal. La corrección se aplicó después de llevar a cabo un afinamiento de mínimos cuadrados isotrópicos con todos los átomos de la molécula, a excepción del átomo de H. Los factores de transmisión son: $T_{\text{min}} = 0.773$ y $T_{\text{max}} = 1.348$.

Tabla 4.13 Datos cristalográficos de NaZnHP₂O₇

Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a(Å)	6.509(3)
b(Å)	7.250(3)
c(Å)	6.486(2)
$\alpha(^{\circ})$	122.24(3)
$\beta(^{\circ})$	92.09(3)
$\gamma(^{\circ})$	93.86(3)
Z	2
D.(gcm ⁻³)	3.397
Rango de hkl:	-9, 9; -8, 10; -9, 0
$\mu(\text{cm}^{-1})$	55.88
R	0.0778
wR ²	0.2467
Nº de parámetros y reflexiones	104; 1083 ($I \geq 2.0\sigma(I)$)
$\rho(\text{máx})$ y $\rho(\text{mín})$ (e/Å ³)	2.0 ; -1.7
$(\Delta\sigma)_{\text{máx}}$	0.008

w'	$[\sigma'(F_o') + (0.1612P)' + 2.47P]$ con $P = (Fo' + 2Fc')/3$
F(000)	256

Tabla 4.14 Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos expresados en ($\text{\AA}'$) de $\text{NaZnHP}_2\text{O}_7$.

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j \quad [4.5]$$

	x	y	z	U_{eq}/U_{Na}
Zn	-0.1468(1)	0.1206(2)	-0.0975(2)	0.016(1)
P(1)	0.3577(3)	0.2181(4)	-0.0256(3)	0.012(1)
P(2)	0.1214(3)	0.3635(4)	-0.3031(4)	0.013(1)
Na	0.3534(9)	0.7430(9)	0.5286(12)	0.052(2)
O(1)	0.1721(9)	0.0518(11)	-0.0825(11)	0.015(1)
O(2)	-0.0781(10)	0.2491(12)	-0.2998(11)	0.018(1)
O(3)	-0.4639(9)	0.1075(11)	-0.1668(11)	0.018(1)
O(4)	-0.1164(10)	0.4078(11)	0.2421(11)	0.017(1)
O(5)	-0.2104(10)	-0.2195(11)	-0.4461(11)	0.019(1)
O(6)	0.2879(9)	0.3776(11)	-0.1073(11)	0.016(1)
O(7)	0.4108(10)	0.3718(11)	0.2512(10)	0.017(1)
H	0.3439(305)	0.2901(319)	0.3851(385)	0.063(61)

Tabla 4.15 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) de NaZnHP₂O₇

Octaedro de Zn

Zn	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1)
O(1)	<u>2.178(6)</u>	91.0(2)	166.6(3)	95.0(2)	87.9(2)	79.4(2)
O(2)	2.997(6)	<u>2.020(6)</u>	93.0(3)	98.3(3)	90.0(3)	169.0(3)
O(3)	4.226(7)	2.975(6)	<u>2.077(6)</u>	97.1(3)	79.3(2)	95.2(3)
O(4)	3.125(6)	3.087(7)	3.100(6)	<u>2.060(6)</u>	171.1(3)	88.0(2)
O(5)	3.097(7)	3.048(6)	2.788(7)	4.330(6)	<u>2.283(6)</u>	84.3(3)
O(1)	2.745(6)	4.121(6)	3.099(7)	2.904(7)	2.957(6)	<u>2.120(6)</u>

Aniones de P₂O₇

P(1)	O(1)	O(3)*	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.532(6)</u>	111.5(4)	107.6(3)	111.1(4)
O(3)*	2.510(6)	<u>1.504(6)</u>	108.1(4)	114.5(4)
O(6)	2.519(6)	2.505(7)	<u>1.591(7)</u>	103.5(4)
O(7)	2.528(7)	2.555(6)	2.454(6)	<u>1.534(6)</u>

P(2)	O(2)	O(4)*	O(5)*	O(6)
O(2)	<u>1.500(7)</u>	116.8(4)	109.2(4)	108.9(3)
O(4)*	2.545(6)	<u>1.488(7)</u>	110.5(4)	105.7(4)
O(5)*	2.488(6)	2.500(7)	<u>1.552(6)</u>	105.0(4)
O(6)	2.519(7)	2.459(6)	2.496(6)	<u>1.595(6)</u>

P(1)-P(2) 2.960(6) P(1)-O(6)-P(2) 136.5(5)

Poliedro de Na (distancias inferiores a 3.50 Å)

O(1)^{*} 2.705(9)

O(2)^{*} 2.308(8)

O(3)^{*} 3.150(9)

O(3)^{*} 2.479(9)

O(4)^{*} 2.732(11)

O(5)^{*} 2.824(9)

O(6)^{*} 3.446(9)

O(7) 2.375(8)

O(7)^{*} 2.523(9)

H

O(5) --- H --- O(7) 2.436(7)

Códigos de simetría

Análogos al caso 4.3.5.1

Tabla 4.16 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (ver ecuación [4.4]) de $\text{NaZnHP}_2\text{O}_7$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn	14 (1)	22 (1)	14 (1)	11 (1)	2 (1)	2 (1)
P (1)	11 (1)	19 (1)	8 (1)	7 (1)	1 (1)	2 (1)
P (2)	13 (1)	18 (1)	9 (1)	8 (1)	2 (1)	2 (1)
Na	47 (3)	32 (3)	47 (3)	3 (2)	-27 (3)	14 (2)
O (1)	9 (2)	23 (3)	15 (3)	12 (2)	2 (2)	1 (2)
O (2)	17 (3)	26 (3)	16 (3)	15 (3)	0	0
O (3)	12 (2)	26 (3)	13 (3)	8 (2)	4 (2)	4 (2)
O (4)	20 (3)	21 (3)	11 (2)	10 (2)	-1 (2)	1 (2)
O (5)	20 (3)	21 (3)	8 (2)	3 (2)	5 (2)	5 (2)
O (6)	15 (3)	23 (3)	18 (3)	15 (2)	-3 (2)	0
O (7)	17 (3)	23 (3)	7 (2)	6 (2)	0	-3 (2)

4.3.6 Discusión de las estructuras de NaMHP_2O_7

La familia de compuestos NaMHP_2O_7 , son isoestructurales, lo cual es posible de comprobar si se observan las coordenadas atómicas de las diferentes composiciones. Por tal razón nos limitaremos a discutir sólo a una de ellas, la estructura con $M = \text{Co}$. Las coordenadas atómicas y parámetros térmicos se encuentran en la Tabla 4.3. Las distancias de enlace seleccionadas están en la Tabla 4.4. La Fig. 4.7 muestra la numeración asociada al octaedro de CoO_6 y la del difosfato. La Fig. 4.8 se observa la estructura de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, vista desde la dirección $[001]$.

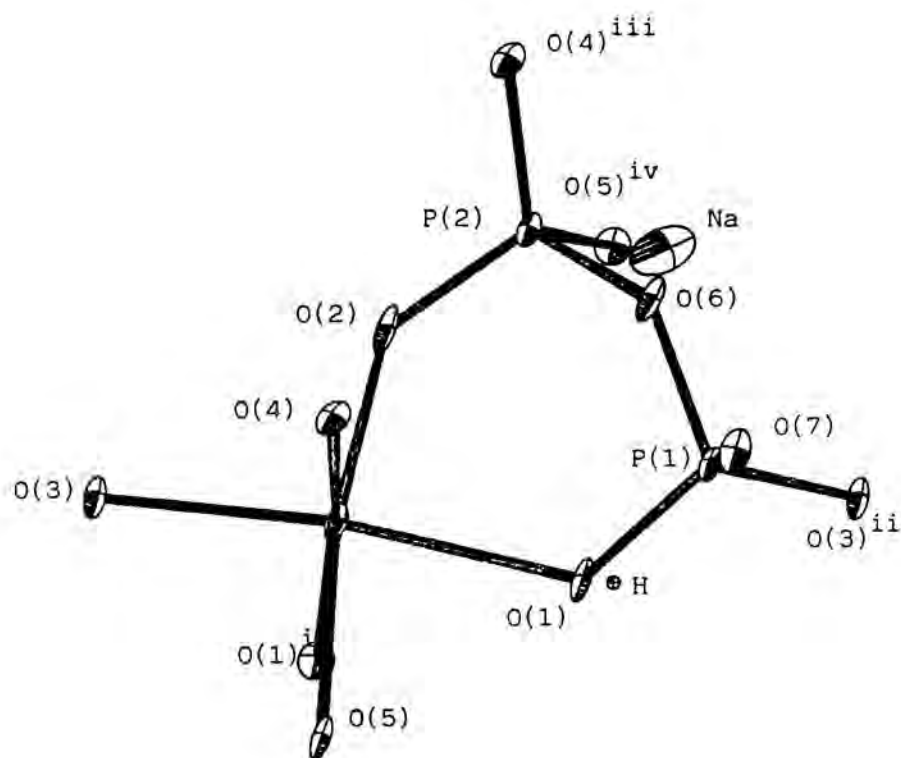


Fig. 4.7 Unidad asimétrica y rótulos para los átomos de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, visto desde la dirección $[001]$. Elipsoides vibracionales con un nivel de probabilidad del 50% (Dibujado con el programa ORTEP, Johnson, 1965).

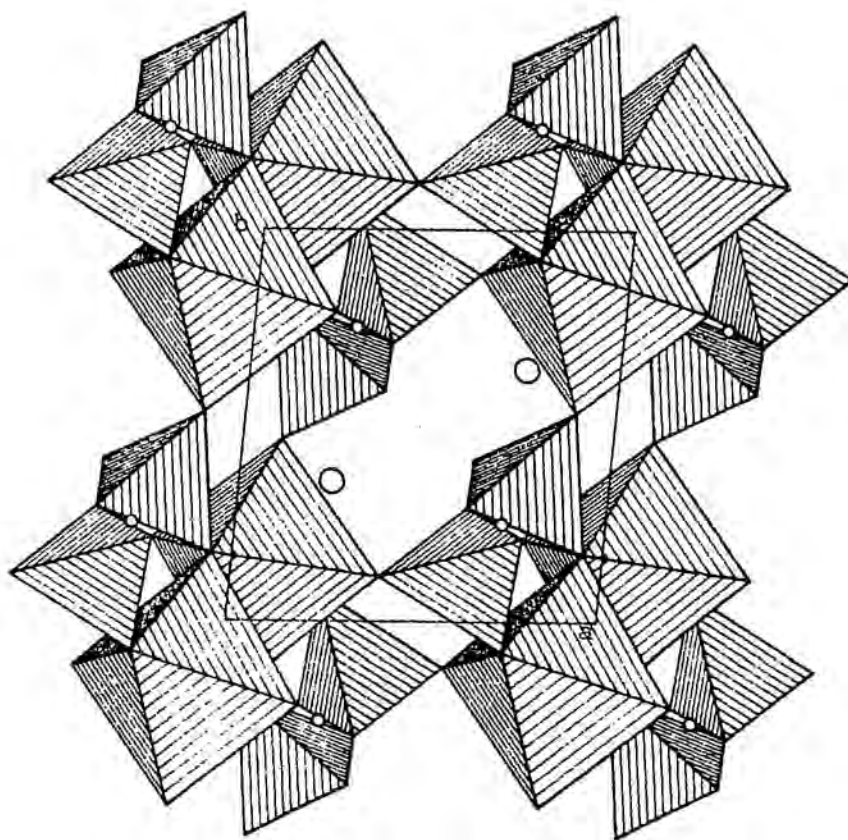


Fig. 4.8 Proyección en la dirección $[001]$ de la celda unitaria de $\text{NaHCoP}_2\text{O}_7$. Los círculos de mayor tamaño representan a los átomos de Na y los pequeños a los átomos de H (Dibujado con el programa STRUPLO, Fisher, 1985).

La estructura puede ser descrita de la forma siguiente:

El metal de transición se halla coordinado por seis átomos de oxígeno. El centro de inversión no coincide con el metal, si no que con una arista del octaedro de coordinación, la O(1)-O(1), de manera que dos octaedros unidos por una arista y relacionados por el centro de inversión en (0,0,0) forman un «grupo dioctaédrico». Este grupo está inclinado respecto de los tres ejes elegidos como referencia, y por ello se aconseja ver la Figura 4.8. El anión de difosfato está anclado por sus oxígenos O(1) y O(2) en la arista del octaedro que forma un ángulo «recto» con la arista O(1)-O(1).

Podemos considerar también el difosfato simétrico con respecto al origen; el grupo dioctaédrico y ambos difosfatos contienen todos los átomos de la celda (excepto H y Na) ya que poseen un centro de inversión. Este grupo dispone muchos de sus átomos en un plano aproximado, formado por M, O(1), O(2), O(3), P(1), P(2) (el más distante del plano medio es P(1) con 0.2720 Å) y los simétricos. En la parte superior e inferior y fuera de dicho plano se hallan los átomos O(4), O(5), O(6) y O(7).

Si consideramos este grupo como una unidad estructural, podemos, a continuación considerar las conexiones en el espacio de esta unidad.

En la dirección [100] el átomo O(3) hace de «puente» entre las unidades estructurales. Este «puente» es doble, por la existencia del centro de inversión en [1/200]. En la dirección [010], es el oxígeno O(4) perteneciente al otro átomo de fósforo, P(2) el que conecta las unidades estructurales. Como en el caso anterior, el centro de inversión en [01/20] duplica esta conexión. Por lo tanto, aparentemente, tenemos una rigidez importante en estas dos direcciones. Una característica importante es que en la cavidad determinada por las direcciones [100] y [010] se alojan los átomos de Na, que aparentemente se podrían mover a lo largo del «túnel» paralelo a [001]. Realmente, la existencia de túnel aparente es la razón

que justifica la adopción de una red con ángulo $\alpha = 123^\circ$, pudiendo tomar otras redes alternativas más ortogonales. El análisis más detallado de la posibilidad de que dicho túnel sea efectivamente un camino de conducción, será realizado en el próximo capítulo.

En la dirección [001], la conexión se realiza a través del átomo O(5), que «pertenece» al átomo P(2) y al vértice del grupo dioctaédrico desplazado por $[00\bar{1}]$.

El átomo de hidrógeno se une al único oxígeno «libre», el O(7) formando puente con el átomo O(5), ambos, O(7) y el O(5) pertenecen a distintos aniones. El puente de hidrógeno refuerza la unión en dirección [001].

Visto desde el eje *c*, los átomos de sodio ocupan un túnel que está limitada por dos octaedros [CoO₆] y dos difosfatos [P₂O₇]. Cada Na⁺ está rodeado por nueve átomos de oxígenos con distancias que varían desde 2.301(3) a 3.411(3) Å. El intervalo existente entre la tercer enlace (3.094 Å) y el séptimo enlace (3.411 Å), sugiere que podemos, como una primera aproximación, considerar la coordinación del Na⁺ como ocho en lugar de nueve.

La ocasión de disponer de cuatro estructuras isoestructurales permite caracterizar bien el grupo de difosfato en este tipo de estructuras. A continuación, en la Tabla 4.17, se muestra dicho grupo, con las distancias y ángulos medios promediados para las cuatro estructuras. En la Fig. 4.9 se muestra el difosfato.

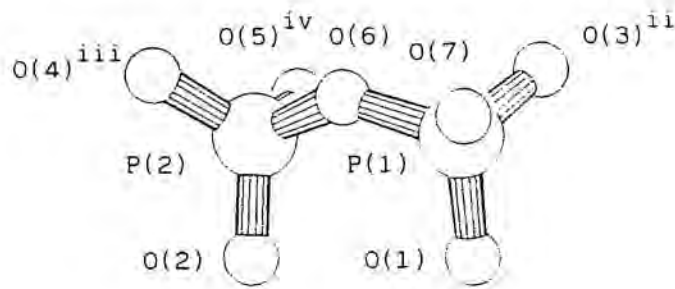


Fig. 4.9 Difosfato de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, vista en la dirección $[001]$ y rotada en -53° en **c**. Dibujo realizado con el programa PLUTON-92 (Spek, 1992)

Tabla 4.17 Distancias (Å), ángulos (°), promedios (cifra subrayada), en el difosfato para las estructuras isoestructurales de NaMHP₂O₇ (M = Co, Ni, Mn y Zn)

M	P(1)-O(1)	P(1)-O(3) [*]	P(1)-O(6)	P(1)-O(7)
Co	1.534	1.502	1.587	1.529
Ni	1.531	1.508	1.593	1.529
Mn	1.523	1.495	1.588	1.535
Zn	1.532	1.504	1.591	1.534
Pro	<u>1.530</u>	<u>1.502</u>	<u>1.590</u>	<u>1.532</u>

M	P(2)-O(2)	P(2)-O(4) [*]	P(2)-O(5) [*]	P(2)-O(6)
Co	1.498	1.498	1.554	1.602
Ni	1.500	1.497	1.549	1.607
Mn	1.501	1.492	1.546	1.607
Zn	1.500	1.488	1.552	1.595
Pro	<u>1.500</u>	<u>1.494</u>	<u>1.550</u>	<u>1.603</u>

M	O(3) [*] -P(1)-O(7)	P(1)-O(6)-P(2)	O(2)-P(2)-O(4) [*]
Co	114.6	136.2	117.0
Ni	113.7	136.9	116.7
Mn	113.6	135.6	116.5
Zn	114.5	136.5	116.8
Pro	<u>114.1</u>	<u>136.3</u>	<u>116.8</u>

Las coincidencias, sorprendentes, son ilustrativas del pequeño margen de variación que permite el acomodo estructural. En los cuatro aniones aparece la misma distribución de distancias, y exactamente las mismas distorsiones, indicando que éstas son relativamente independientes del metal de transición.

Las distancias P-O más largas, pero significativamente algo distintas son las P-O(6), siendo la mayor para todas las estructuras de la familia la que corresponde a P(2)-O(6) (promedio = 1.603 Å). Por otro lado, el anión P(2)-O, en promedio tiene la distancia más corta, P(2)-O(4)* (1.494 Å). Si se observan las distancias P-O que tienen sentidos aproximadamente iguales (en la Fig. 4.9, P(1)-O(1) y P(2)-O(2)), se encuentra que en todas las estructuras la distancia P(1)-O(1) es mayor que su semejante P(2)-O(2); lo inverso ocurre, para en las distancias P-O, que tienen sentidos diferentes, es decir, P(1)-O(7) y P(2)-O(5)*.

Los ángulos O-P-O más abiertos son los O(2)-P(2)-O(4)* y O(3)-P(1)-O(7), siendo el primero la distancia O(2)-O(4)* mayor que las distancias O(3)-O(7), en todas las estructuras. En el ángulo O(2)-P(2)-O(4)*, el fósforo hace de puente entre dos dioctaedros, mientras que en O(3)-P(1)-O(7), también, pero a través del puente de hidrógeno. El ángulo mayor entre P(1)-O(6)-P(2), no corresponde al metal de transición de mayor Número atómico, sino que a M = Ni, con un peso atómico que es 14/19 del peso atómico del Zn aproximadamente, siendo la distancia P(1)-P(2) de 2.977 Å para éste metal.

Finalmente, el plano medio del ciclo formado por O(1)-O(2)-O(6)-P(1)-P(2), es el $(2.723X + 1.9341Y + 4.0146Z = -0.6425)$, y las desviaciones máximas de los átomos respecto del plano medio expresadas en (Å), son: -0.0612, 0.1212, 0.1566, -0.1470 y -0.2018, para O(1), O(2), O(6), P(1) y P(2), respectivamente.

La familia NaMHP_2O_7 , presenta una estructura rígida de MHP_2O_7 , lo cual también es posible observar en los valores de los B_{ij}, en las diferentes tablas que fueron descritas

anteriormente. Según Goodenough et. al., 1976 el transporte de iones rápidos requiere que las estructuras tengan esa característica.

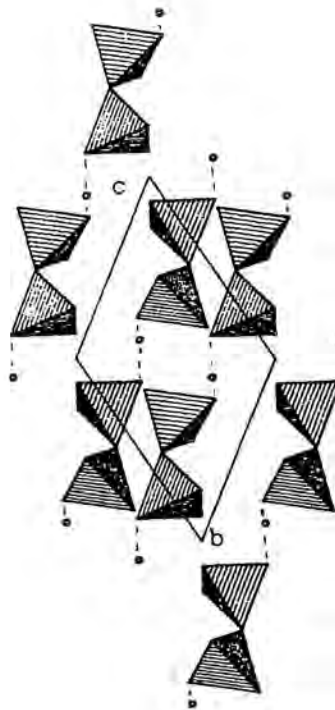


Fig. 4.10 Proyección en la dirección $[100]$ de los puentes de hidrógeno que unen los grupos HP_2O_7 .

El octaedro en $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$ está distorsionado, como se observa en los ángulos de enlace O-Co-O en la Tabla 4.4. Las distancias de enlace son similares a las encontradas en NaMoP_2O_7 , $\beta\text{-NaTiP}_2\text{O}_7$ y NaFeP_2O_7 (Leclaire et. al., 1988A, 1988B).

4.3.7 Comparación de la estructura NaMHP_2O_7 con estructuras de otros difosfatos de metal y sodio

4.3.7.1 Estructura polimórfica, $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$

Damodora y Clearfield han resuelto una estructura cristalina del compuesto $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$, sintetizada por el método hidrotermal también por K. Byrappa. Debido a la dificultad de encontrar cristales no maclados, el índice de acuerdo obtenido por los autores citados no fue totalmente satisfactorio, y por dicha razón, la estructura no ha sido publicada. En la Tabla 4.18, damos los datos cristalográficos, y en la Tabla 4.19, las coordenadas atómicas. Todos estos datos han sido comunicados personalmente por los autores, a los que se le agradece su amabilidad.

El tipo estructural del $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$ ($C2/c$) es totalmente distinto del $P\bar{1}$ encontrado por nosotros. En este caso, también el difosfato está unido al metal mediante oxígenos terminales, pero aquí terminaron las semejanzas.

El anión difosfato forma un ángulo P-O-P bastante menor (127.0° frente a 135.6°), lo que obliga a una disposición del átomo (en $C2/c$) O(1); bastante más separada del plano medio formado O(4)-P(1)-O(1)-P(2)-O(6).

En esta estructura no aparecen octaedros MnO_6 unidos por una arista. Los octaedros son bastantes más regulares, y las distancias Mn-O algo más cortas.

La unión tridimensional de los aniones mediante los átomos de Mn no es la única que asegura la arquitectura, ya que seguramente el Na también juega un papel estructural importante. En $C2/c$, las distancias Na-O son bastantes más cortas.

Desde el punto de vista de la conductividad, el Na en $C2/c$ está mucho más atrapado,

lo que se manifiesta por las distancias Na-O, y por el menor valor del parámetro B (1,9 Å), y no se observan las cavidades que vemos en $P\bar{1}$. Por lo tanto, pensamos que este cristal no tendría las propiedades de conducción observadas en la $P\bar{1}$.

Tabla 4.18 Datos cristalográficos de NaMnHP₂O₇ (Damodara y Clearfield)

Sistema	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
a(Å)	9.935(4)
b(Å)	8.455(3)
c(Å)	13.106(4)
$\beta(^{\circ})$	110.75
Z	8
D,(gcm ⁻³)	3.263
μ (cm ⁻¹)	31.41
λ (M,K α) y T (K)	0.7107; 296
Nº de parámetros y reflexiones	103; 641 ($I > 5.0\sigma(I)$)
R y R _w	0.079; 0.091

Tabla 4.19 Parámetros de posición (Å) y B_{eq} (Å²) (ecuación [4.3]) de NaMnHP₂O₇ (Damodara y Clearfield)

	x	y	z	B_{eq}
Mn	0.3585 (3)	0.2643 (4)	0.3583 (2)	1.2 (1)
P (1)	0.3314 (6)	-0.0817 (7)	0.6342 (4)	1.5 (3)
P (2)	0.1338 (6)	0.0394 (7)	0.4302 (4)	1.6 (3)
Na	0.0897 (8)	0.362 (1)	0.1182 (6)	1.9 (3)
O (1)	0.193 (1)	-0.094 (2)	0.520 (1)	1.8 (6)
O (2)	0.465 (1)	-0.107 (2)	0.604 (1)	1.9 (6)
O (3)	0.301 (1)	-0.219 (2)	0.699 (1)	1.9 (6)
O (4)	0.323 (1)	0.082 (2)	0.679 (1)	2.1 (6)
O (5)	0.243 (2)	0.073 (2)	0.378 (1)	2.0 (6)
O (6)	0.089 (1)	0.178 (2)	0.481 (1)	1.8 (6)
O (7)	-0.002 (1)	-0.041 (2)	0.344 (1)	2.0 (6)

4.3.7.2 Estructuras de compuestos NaMP₂O₇ con M(III) = Al, Ti, Cr, Ga, Mo

Se han descrito dos tipos estructurales para dicha composición. Al primer tipo estructural corresponden los compuestos con el metal indicado (Bohaty, Liebertz y Fröhlich, 1982; Leclaire, Benmoussa, Borel, Grandin y Raveau, 1988), y al segundo únicamente el α -NaTiP₂O₇ (Leclaire, Borel, Grandin y Raveau, 1988), que está relacionado con la β -cristobalita. En la Tabla 4.20 se dan los parámetros de celda de todas ellas, y el grupo espacial.

En todos los casos los cristales se han obtenido mediante la síntesis anhidra, lo que explica la ausencia de hidrógeno. La carga del protón viene compensada por el aumento de carga del catión.

En la estructura del primer tipo, la unidad estructural está formada por un difosfato unido al metal: cada octaedro comparte vértices con cinco difosfatos, y con uno de ellos

comparte dos vértices. Igualmente cada difosfato comparte oxígenos con cinco metales. El ángulo P-O-P en el difosfato, varía alrededor del valor 133° , y la configuración es bastante eclipsada. Las distancias Na-O son bastantes variables, de un compuesto a otro, en general significativamente más cortas que en nuestros compuestos, y el B., es también sistemáticamente menor que en nuestro caso. Por lo tanto, se duda de la posibilidad de que dicho tipo estructural proporcione la posibilidad de la conducción iónica.

En la estructura del segundo tipo, cada difosfato comparte un vértice con seis octaedros MO, distintos. Esto aleja todavía más este tipo estructural del descrito por nosotros. El ángulo P-O-P es ahora cercano a 180° , y la configuración es alterna.

Tabla 4.20 Parámetros de celda de las estructuras isotópicas (excepto α -NaTiP₂O₇) NaMP₂O₇, (Síntesis anhidra para M = M, y Fe).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	G. E.
NaAlP ₂ O ₇	7.201	7.700	9.317	111.75	P2/c
β -NaTiP ₂ O ₇	7.394	7.936	9.726	111.85	P2/c
NaCrP ₂ O ₇	7.289	7.839	9.431	111.68	P2/c
II-NaFeP ₂ O ₇	7.330	7.916	9.579	111.82	P2/c
NaGaP ₂ O ₇	7.283	7.821	9.462	111.98	P2/c
NaMoP ₂ O ₇	7.4195	8.1084	9.7598	111.868	P2/c
α -NaTiP ₂ O ₇	8.697	5.239	13.293	116.54	P2/c

4.4 Estructura del $\text{Na}_3\text{AlH}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$

4.4.1 Caracterización química (EDAX) y morfología

La composición $\text{Na}_3\text{AlH}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ fue caracterizada químicamente por Grunze y Grunze, 1984, sintetizando este producto en polvo. El cristal sintetizado mediante la técnica hidrotermal fue analizado con el EDAX. Los resultados que se obtuvieron muestran que la composición de los cristales contiene Na, Al y P. En la Fig 4.11 (a) se muestra los resultados y en 4.11 (b) se muestra la morfología del cristal.

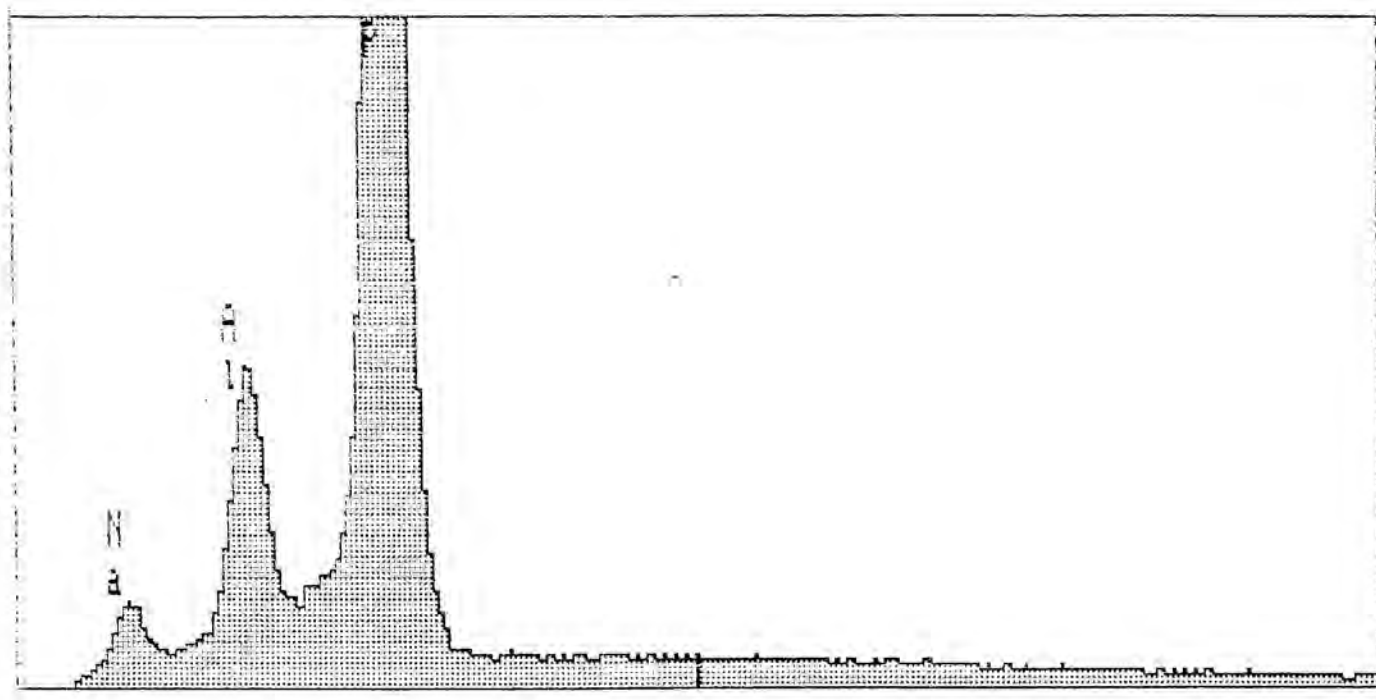


Fig 4.11 (a) Elementos determinados por análisis con el EDAX, en cristales de $\text{Na}_3\text{AlH}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$.

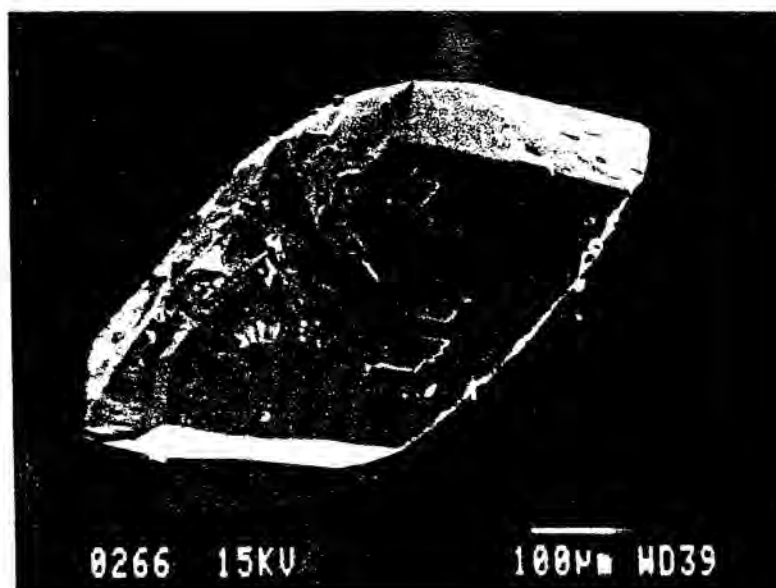


Fig. 4.11 (b) Morfología del monocristal $\text{NaAlH}_6(\text{P}_2\text{O}_7)$.

4.4.2 Resolución de la estructura

Un cristal con una forma pseudo-romboédrico, de bordes redondeados fue utilizado para el registro de datos en un difractómetro Philips 1100 con monocromador de grafito. Las dimensiones de la celda fueron determinadas desde la posición angular de 17 reflexiones ajustadas por mínimos cuadrados, en el rango de $4 < \theta < 10^\circ$. El método de barrido fue $w/2\theta$ con una velocidad de barrido de $0.03^\circ/\text{s}$ y un ancho de 1.2° en w . Fueron registradas 78 intensidades en el rango $2 < \theta < 25^\circ$, de las cuales 22 fueron consideradas no observadas bajo la condición $I < 2.5\sigma(I)$. Se realizó la corrección de los factores de Lorentz y polarización pero no de absorción. Tres reflexiones fueron monitoreadas cada dos horas como control d

intensidad y orientación, no observándose ninguna variación significativa en la intensidad. La estructura fue resuelta mediante los métodos directos usando el sistema de programas MULTAN80 (Main, et. al., 1980). El mapa de E generado con 284 factores de estructura independientes revela fragmentos de los aniones de difosfatos. Con la utilización de ellos, el resto de los átomos fueron localizados por el refinamiento de la fórmula de la tangente de la diferencia de los factores de estructura (Beurskens, et. al., 1981). Algunos átomos de oxígeno fueron encontrados por la síntesis de diferencia de Fourier y el afinamiento fue realizado por mínimos cuadrados de matriz completa, con el programa SHELX76 (Sheldrick, 1976). Factores de difusión utilizados fueron obtenidos de International Tables of x-ray Crystallography (1974). La síntesis de diferencia no muestra las posiciones de los átomos de hidrógenos con claridad.

4.4.3 Descripción y discusión de la estructura $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

En las tablas 4.21, 4.22, 4.23 y 4.24, se registran datos cristalográficos, coordenadas atómicas finales y parámetros térmicos isotrópicos equivalentes, distancias interatómicas y ángulos de enlaces más relevantes de la estructura, y por último los parámetros térmicos anisotrópicos, respectivamente.

Tabla 4.1 Datos cristalográficos de $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$

a(Å)	8.3111(4)
b(Å)	7.363(4)
c(Å)	5.902(3)
$\alpha(^{\circ})$	99.67(2)
$\beta(^{\circ})$	81.77(2)
$\gamma(^{\circ})$	114.48(1)
Z	1
D,(gcm ⁻³)	2.624
Rango de hkl:	-9, 9; -8, 8; 0, 5
μ (cm ⁻¹)	9.31
R	0.032
wR	0.036
Nº de parámetros y reflexiones	99; 761 ($ I \geq 2.5\sigma(I)$)
ρ (máx) y ρ (mín) (e/Å ³)	0.48 ; -0.46
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.01
w ²	$[\sigma^2(F_o) + 0.000855F_o^2]/0.9728$
F(000)	210

Tabla 4.22 Coordenadas atómicas fraccionarias y parámetros térmicos equivalentes isotrópicos expresados en (\AA^2) (Ecuación [4.3]).

	x	y	z	B_{eq}
Al	0.0	0.0	0.0	0.63 (6)
P (1)	0.2617 (1)	0.0801 (1)	0.4524 (2)	0.72 (4)
P (2)	0.2300 (1)	0.4259 (1)	0.2839 (2)	0.82 (4)
O (1)	0.2114 (3)	0.0409 (4)	-0.2513 (5)	0.9 (1)
O (2)	0.0810 (3)	0.2728 (4)	0.1229 (5)	1.0 (1)
O (3)	0.1182 (3)	-0.0443 (4)	0.2598 (5)	0.9 (1)
O (4)	0.3090 (3)	0.3123 (4)	0.4389 (6)	1.2 (1)
O (5)	0.4325 (3)	0.0503 (4)	0.3419 (5)	1.2 (1)
O (6)	0.3834 (4)	0.5614 (4)	0.1068 (6)	1.6 (1)
O (7)	0.1637 (4)	0.5558 (4)	0.5045 (6)	1.7 (1)
Na	0.2850 (2)	0.7788 (3)	-0.0913 (3)	1.81 (8)

Tabla 4.23 Distancias interatómicas en (Å) y ángulos de enlace en (°) de $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Octaedro de Al

Al-O(1)	1.940(3)	O(1)-O(2)	2.715(3)
Al-O(2)	1.855(2)	O(1)-O(3)	2.616(4)
Al-O(3)	1.859(2)	O(2)-O(3)	2.680(3)
O(1)-O(2)	2.653(3)	O(1)-Al-O(2)	91.3(1)
O(1)-O(3)	2.756(3)	O(1)-Al-O(3)	87.0(1)
O(2)-O(3)	2.571(3)	O(2)-Al-O(3)	97.4(1)

Aniones de P_2O_7

P(1)	O(1')	O(3)	O(4)	O(5)
O(1')	<u>1.495(3)</u>	114.1(1)	108.2(2)	111.2(1)
O(3)	2.522(4)	<u>1.510(3)</u>	108.3(1)	109.3(1)
O(4)	2.506(4)	2.521(4)	<u>1.599(3)</u>	105.2(1)
O(5)	2.500(3)	2.4484(3)	2.489(3)	<u>1.534(3)</u>

P(2)	O(2)	O(4)	O(6)	O(7)
O(2)	<u>1.500(3)</u>	108.8(1)	114.2(2)	110.9(1)
O(4)	2.512(3)	<u>1.587(3)</u>	106.4(1)	107.4(2)
O(6)	2.532(4)	2.484(4)	<u>1.515(3)</u>	108.8(2)
O(7)	2.487(4)	2.503(4)	2.486(4)	<u>1.519(3)</u>

P(1)-P(2) 2.926(1) P(1)-O(4)-P(2) 133.3(2)

Poliedro de **Na** (distancias menores que 3.50 Å)

Na(1)

O(1^{''}) 2.517(3)

O(3[']) 2.577(3)

O(5^{*}) 2.701(3)

O(5[']) 2.419(3)

O(6) 2.452(3)

O(7^{*}) 2.397(3)

Media 2.570

H

O(5) --- H(1) --- O(5^{''}) 2.405(5) (1/2 0 1/2)

O(6) --- H(2) --- O(6^{''}) 2.494(5) (1/2 1/2 0)

O(7) --- H(3) --- O(7^{*}) 2.500(5) (0 1/2 1/2)

Códigos de simetría

i : -x , -y , -z

ii : x , y , z+1

iii : x , y+1 , z

iv : -x , y+1 , -z

v : -x , y+1 , -z+1

vi : x , y , z+1

vii : -x+1 , -y , -z+1

viii : -x+1 , -y+1 , -z+1

Tabla 4.24 Parámetros térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (Ecuación [4.4])

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al	63 (7)	135 (8)	66 (8)	9 (6)	-42 (6)	52 (6)
P1	55 (5)	159 (5)	84 (5)	21 (4)	-37 (3)	53 (4)
P2	68 (5)	142 (5)	121 (5)	8 (4)	-33 (4)	57 (4)
O1	72 (12)	196 (14)	106 (13)	29 (11)	-14 (10)	65 (10)
O2	122 (14)	139 (13)	127 (14)	-14 (10)	-82 (11)	65 (11)
O3	90 (13)	155 (13)	120 (13)	11 (11)	-60 (10)	59 (11)
O4	180 (14)	177 (15)	200 (15)	27 (11)	-107 (11)	65 (12)
O5	114 (14)	284 (15)	126 (14)	50 (11)	-2 (11)	129 (12)
O6	130 (15)	228 (15)	263 (16)	108 (13)	-2 (12)	65 (12)
O7	146 (15)	270 (16)	240 (16)	-121 (13)	-92 (12)	126 (13)
Na	245 (9)	255 (9)	225 (9)	48 (7)	-18 (7)	129 (7)

En la Fig. 4.12 se muestra la unidad asimétrica con las posiciones de los diferentes átomos que la componen. La Fig. 4.13 a, 4.13 b y 4.13 c, muestra la disposición atómica de $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ en las direcciones [001], [010] y [100], respectivamente. El octaedro distorsionado de O, alrededor del átomo de Al comparte dos aristas O(2)-O(3) con dos aniones de difosfatos. Un tetraedro de PO₄ formado por P(1) y su simétrico por el centro de inversión en [0,0,1/2] conectan octaedros centrados en [0,0,0] y [0,0,1] formando la cadena Al-(P₂, P₂)-Al paralela al eje c. La cadena, además se mantiene unida por tres puentes de hidrógenos en las direcciones [100], [010] y [110]. Los átomos H₁, H₂ y H₃ están localizados alrededor de los centros de inversión: [1/2,1/2,0], [1/2,0,1/2] y en [0,1/2,1/2]. En estas

posiciones se encontraron pequeñas diferencias de picos residuales.

Los iones de Na^+ están localizados en cavidades con forma de túnel paralela a c . De la Tabla 4.2 es posible observar que los valores de los parámetros térmicos isotrópicos no son muy altos, lo que podría indicar que la estructura $\text{AlH}(\text{P}_2\text{O}_7)_n$ es más bien rígida. Los puentes de hidrógenos están dados por distancias cortas (Tabla 4.3), lo que hace que aumente la rigidez de la estructura, lo cual es uno de los requerimientos para el transporte rápidos de iones (Goodenough et al., 1976).

En la Tabla 4.23 se muestran las distancias interatómicas y los ángulos de enlace. El anión de difosfato presenta las características esperadas: el promedio de la longitud de enlace P-O es de 1.532 \AA y el ángulo es 133.3° .

El anión de difosfato conecta una arista del poliedro $[\text{AlO}_4]$ mediante dos oxígenos O(2) y O(3) compartidos con el anión. Estos pertenecen a P(2) y al P(1) respectivamente

Si observamos el ciclo pentagonal (Fig. 4.14) formado por los átomos conectados P(1)-O(4)-P(2)-O(2)-O(3)-P(1), observamos que forman un polígono prácticamente plano (excepto el átomo de oxígeno O(4)) con una desviación respecto del plano medio de (expresadas en \AA): 0.4087, -0.1968, -0.0250, 0.0044 y -0.1914, respectivamente.

El anclaje del difosfato en la arista O(2)-O(3) limita totalmente la rotación libre de los enlaces P(1)-O(4) y P(2)-O(4). El ángulo algo abierto O(1)-P(1)-O(3) se debe al anclaje del O(1) y del O(3) en octaedros distintos, dispuestos en la dirección c .

La distancia P-O mayor es en ambos tetraedros la que une el fósforo al átomo puente O(4). Otro ángulo del tetraedro, mayor de lo esperado es el O(2)-P(2)-O(6), quizás un poco forzado por requerimientos del empaquetado. Igualmente, el octaedro AlO_4 se desvía de la regularidad, por razones de empaquetado estructural. En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestran la unidad asimétrica con rótulos para los átomos y la celda unitaria, ambos dibujos es una

representación la es vista desde la dirección **c**.

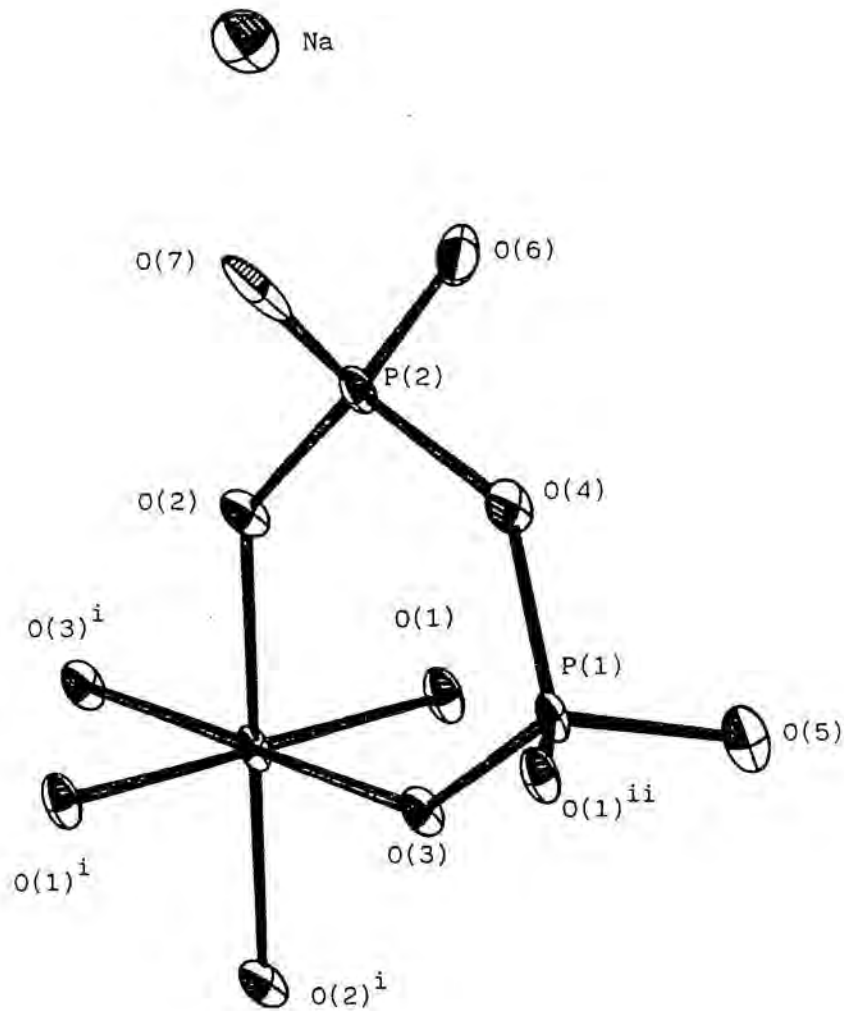
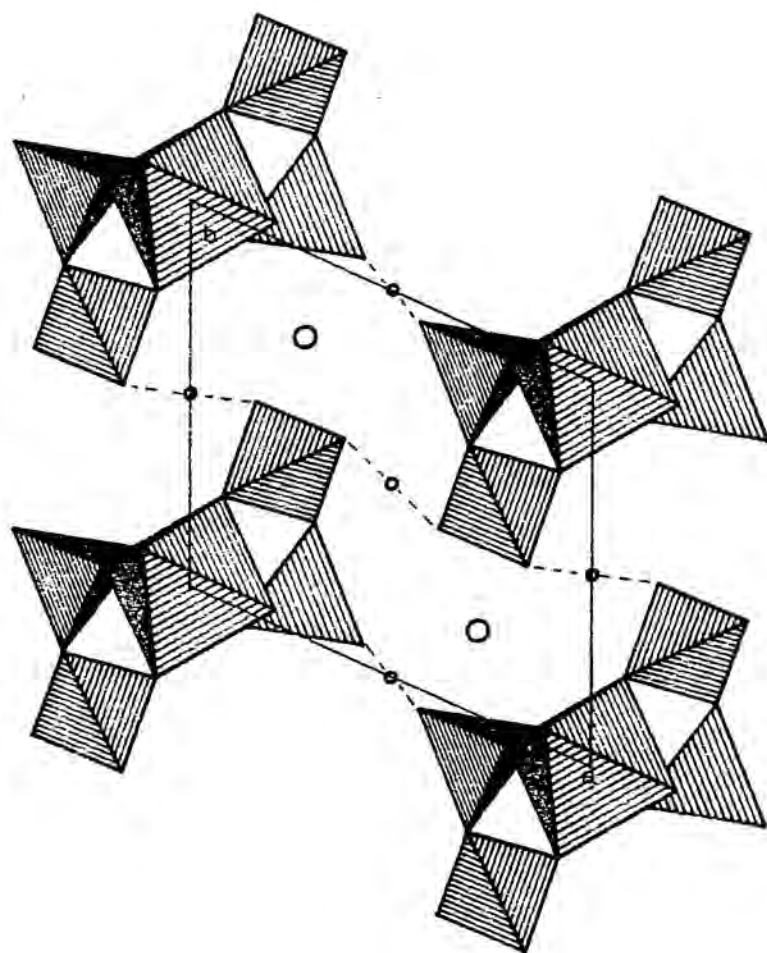
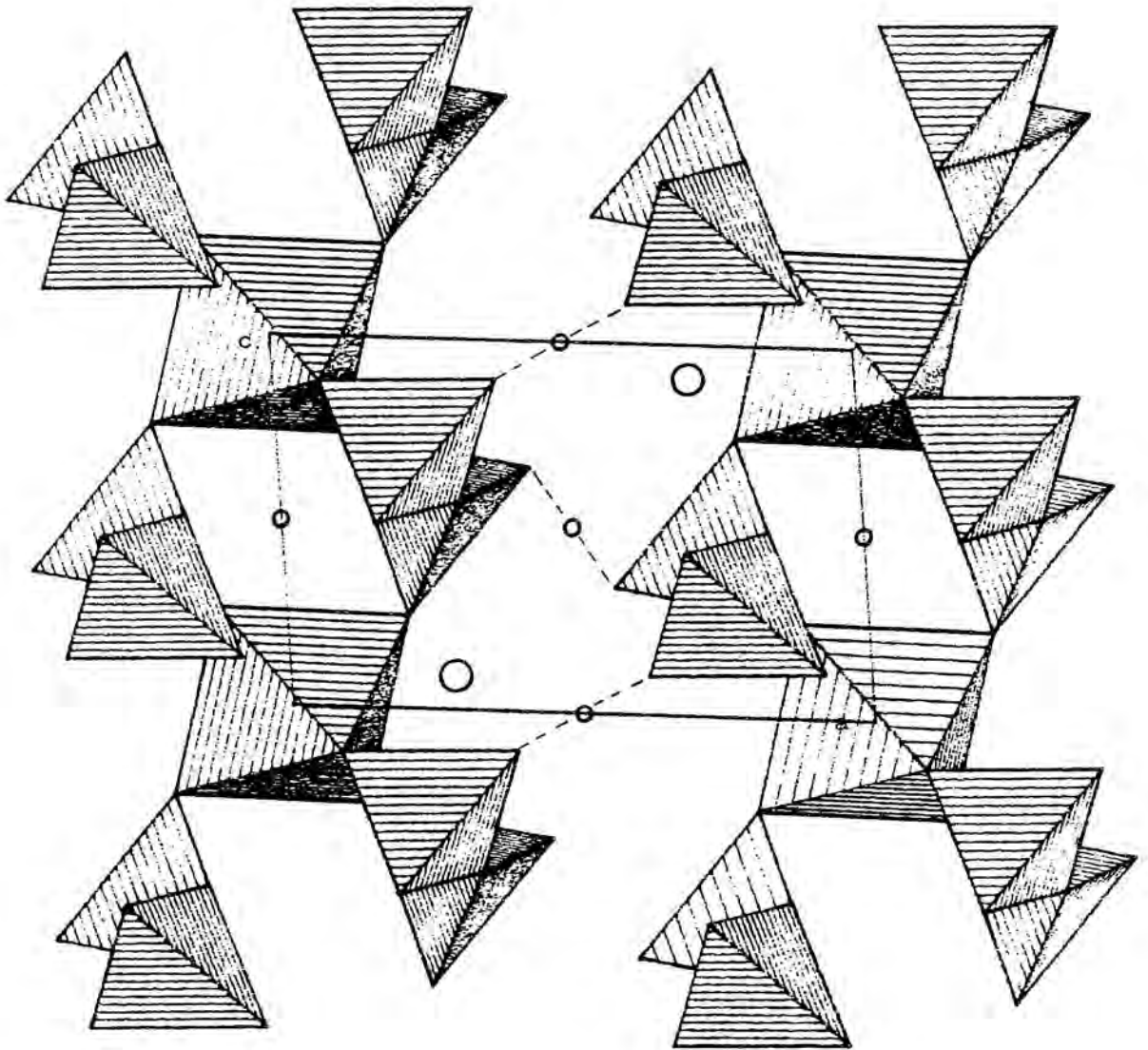
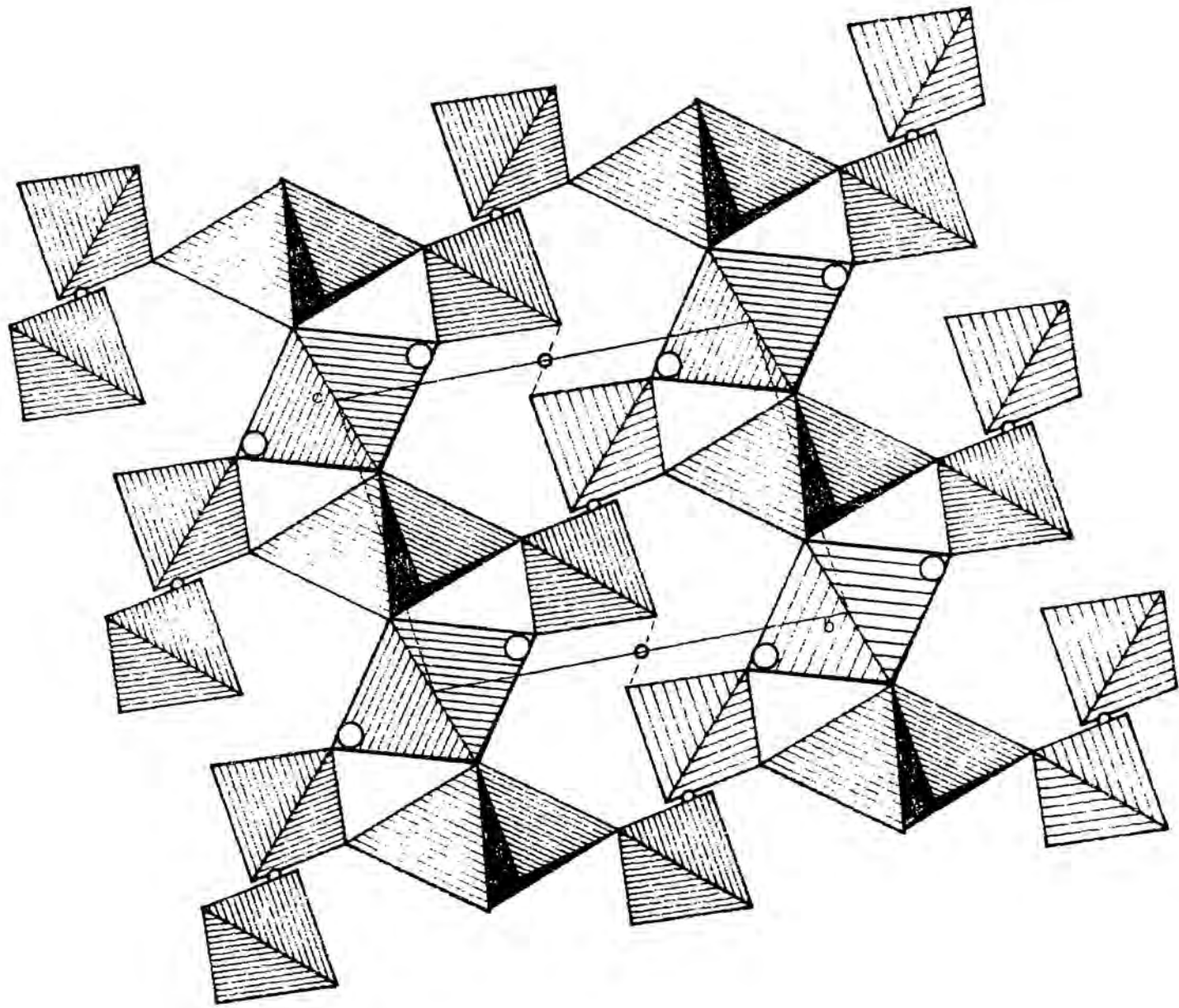


Fig. 4.12 $\text{Na}_3\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Esquema de numeración atómica y elipsoides térmicos con un 50% de probabilidad, visto en la dirección [001]. Se omiten los átomos de H. (ORTEP, 1985).



(a)





(c)

Fig. 4.13 Diagrama de la celda unitaria vista desde: a) $[001]$, b) $[010]$ c) $[100]$. Las líneas discontinuas indican puentes de hidrógenos.

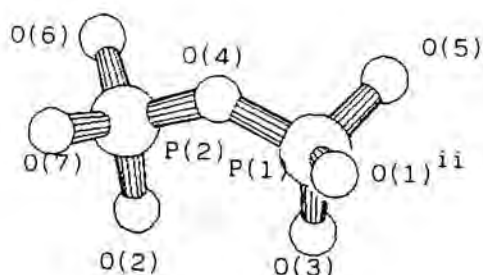


Fig. 4.14 Difosfato del $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, rotado en -53° en **c** (PLUTON-92, Spek

Conclusiones

La familia de compuestos isoestructurales NaMHP_2O_7 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ y Zn) $\text{Na}_2\text{AlH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, sintetizados por el método hidrotermal; presentan redes más bien rígidas compuestas de MHP_2O_7 y $\text{ALH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, respectivamente; lo que es posible de visualizar a través de las magnitudes pequeñas de B_{11} . Esta particularidad que poseen las estructuras es uno de los requerimientos para el transporte de iones (Goodenough et al. 1976). Por otro lado, las mediciones de conductividad para ambos compuestos varía desde 10^{-1} a 10^0 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), realizadas a una temperatura aproximada de 300°C y en un rango de frecuencias d.c. de 1 MHz. La conductividad es atribuida a la difusión del Na^+ a través de tuneles de la red rígida.

Los tetraedros PO_4 y octaedros MO_6 de los compuestos nombrados están distorsionados. Esto se puede observar claramente no solo de las desviaciones de los ángulos de enlace para los átomos M desde los valores ideales de 90° y 180° ; sino que también de la marcada diferencia de las distancias de enlace entre $\text{M}-\text{O}$. El grado de distorsión es de aproximadamente de 0.2 en los octaedros, siendo determinado según las reglas de Muetterties y Guggenberger (1974). En el caso de los tetraedros de PO_4 , también se encuentran

REFERENCIAS

- Autefage F. y Couderc J. J., "Étude du mécanisme de la migration du sodium et du potassium au cours de leur analyse à la microsonde électronique", Bull. Minéral. **103**, 623-629, (1980).
- Bohaty, L., Liebertz, J. y Fröhlich, R., Die Kristallstruktur von NaCrP_2O_7 , Z. für Kristallographie **161**, 53-59, (1989).
- Byrappa K. y Gopalakrishna G. S., Prog. Cryst. Growth Charact. **11**-89, (1985).
- Byrappa K., Gopalakrishna G. S. y Galí S., "Synthesis and characterization of a new superionic polyphosphate", Indian J. Phys., **63A**(4), 321-325, (1989).
- Byrappa K., Gopalakrishna, Kulkarni A. B. y Galí S., "Synthesis and characterization of a new pyrophosphate fast ionic conductors $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ", Indian Journal Physics, (1989).
- Beurskens P. T., Bosman W. P., Doesburg H. M., Gould R. O., Van Den Hark Th. E. M., Prick P. A. J., Noordik J. H., Beurskens G. y Parthasarathi V. (1981). DIRDIF. Tech. Rep. 1981/2. Crystallography Laboratory, Toernooiveld, 6525 Ed Nijmegen, The Netherlands.
- Damodara M. y Clearfield A., "Structure of $\text{NaMnHP}_2\text{O}_7$ ", Comunicación personal.
- Fisher R. X., STRUPLO, J. App. Cryst, **18**, 258-262, (1985).
- Galí S., Cárdenas A., Byrappa K. y Gopalakrishna G. S., "Structure of Aluminium Disodium Trihydrogenbis(diphosphate)", Acta Cryst. **C48**, 1650-1652, (1992).
- Galí S., "CRISTALOGRAFIA, Teoría Reticular, Grupos Puntuales y Grupos Espaciales", Ed. PPU, Cap. 4, 49-61, (1992).
- Goodenough J. B., Hong H. Y. P. y Kafalas J. A., Mater. Res. Bull. **11**-203, (1976).

- Grunze, I. y Grunze, H. (1984). *Anorg. Allg. Chem.* **512**, 39
- Hong H. Y. P., *Mater. Res. Bull.* **11**-173, (1976).
- International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, (1974).
- Johnson C. K., ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kafkas J. A. y Cava R. J., "Fast Ion Transport In Solids", edited by Vasishta R., Mundy J. N. y Shenoy G. K., (Elsevier, North Holland, 419, 1979).
- Leclaire A., Benmoussa, A., Borel, M. M., Grandin, A. y Raveau B., " Two Forms of Sodium Titanium(III) Diphosphate: α -NaTiP₂O₇, Closely Related to β -NaTiP₂O₇, Isotypic with NaFeP₂O₇", *Journal of Solid State Chemistry*, **77**, 299-305, (1988).
- Leclaire, A., Borel, M. M., Grandin, A. y Raveau, B., A MoIII Phosphate with a Cage Structure: NaMoP₂O₇; *J. of Solid State Chemistry* **76**, 131-135, (1988).
- Main P., Fiske S. J., Hull S. E., Lessinger L., Germain G., Declercq J. P. y Woolfson M. M. (1980). MULTAN80. "A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data". Univs. of York, England y Louvain, Belgium.
- Sheldrick G. M., SHELX76. "Program for Crystal Structure Determination". Univ. of Cambridge, England.
- Sheldrick G. M., SHELXS86, "Program for Crystal Structure Solution", *Acta Cryst.*, **A46**, 467-473, (1990).
- Sheldrick G. M., SHELXL92, "Program for Crystal Structure Refinement", Univ. of Göttingen, Germany, (1992).
- Spek, A. L., PLUTON-92, Afdeling Kristal - en Structuurchemie, Universiteit Utrecht, The Netherlands.

- Walker N. y Stuart D., "An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects", *Acta Cryst.*, **A39**, 158-166, (1983).
- Espaciales", Ed. PPU, Cap. 2, 34-40, (1992).

CAPITULO 5. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA DISTRIBUCION DEL NA EN UN MONOCRISTAL DE $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS-X.

5.1 Introducción.

La distribución de Na en el compuesto $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, es estudiado como una función de la temperatura ($T = 300$ y 423 K) a través de la utilización de datos de rayos-x obtenidos de un monocristal. La expansión de Gram-Charlier del factor de estructura hasta el cuarto orden (modelo anarmónico) es usado para analizar la evolución de la distribución del Na con la temperatura. Además, se determinará el potencial efectivo de una partícula $V(\mathbf{X})$ y los mapas de la función densidad de probabilidad conjunta JPDF(\mathbf{X}) y densidad de probabilidad PDF(\mathbf{X}) calculadas desde los elementos del tensor refinado de los parámetros de desplazamiento atómico del Na.

Nosotros realizaremos todos los afinamientos y cálculos con el sistema de programas PROMETHEUS (Zucker, Perenthaler, Kuhs, Bachmann y Shulz, 1983). Este programa permite llevar a cabo cálculos de parámetros de desplazamientos atómicos anarmónicos, como el caso de la expansión de Gram-Charlier del factor de estructura (Zucker y Shulz, 1982).

A continuación se hará una breve descripción de los aspectos cristalográficos de materiales conductores iónicos, para posteriormente hacer un estudio en sus aspectos teóricos y prácticos del sistema de programas PROMETHEUS, para terminar con una descripción de los resultados obtenidos con el programan en su aplicación

en el compuesto anteriormente nominado.

5.2 Conductores iónicos

Los sólidos que son conductores de la electricidad, mediante el mecanismo de transporte de iones, se denominan conductores iónicos o electrolitos sólidos. son expresiones sinónimas que se emplean para los conductores electrolitos sólidos. Estos materiales, exhiben estructuras cristalinas, polímeras o vidriosas, y se caracterizan por tener una alta conductividad iónica ($\sigma = 1 \text{ S.cm}^{-1}$) debido a la presencia de especies iónicas extremadamente móviles, típicamente como los iones en la sal fundida. Sus propiedades desde el punto de vista general como electroquímico han sido descritos en detalle por: van Good (1973); Geller (1977), Mahan y Roth (1979), Chandra (1981) y sus aplicaciones por Takahashi y Kosawa (1980).

Diferentes aplicaciones han tenido estos materiales, tales como en pantallas electrónicas, en baterías de estado sólido, memorias análogas, amperímetros, resistencias variables y sensores de gases y iones: Takahashi y Kosawa (1980), Seiyama, Fueki, Shiokawa y Suzuki (1983), Vincent, Bonino, Lazzari Y Scrosati (1984), etc. Los avances tecnológicos han sido exitosos en la reducción considerable en el tamaño de los aparatos electrónicos y los electrolitos sólidos también han contribuido; como es el caso en la miniaturización de las baterías de estado sólido, por ejemplo, las que se utilizan en los marcapasos cardíacos, memorias, pantallas electroquímicas pequeñas, etc. Sin embargo, electrolitos sólidos también pueden ser aplicados en aparatos electroquímicos de tamaño mayor, tal como en baterías de

sulfuro de sodio para vehículos de tracción eléctrica o en aparatos de nivelación de energía: Bates, Wang y Dudney (1982).

Como se puede deducir de lo anterior, el aumento en el interés tecnológico y científico de estos materiales han motivado a los investigadores y técnicos a estudiarlos y de ser capaces de desarrollar en un período corto de aproximadamente de 20 años, el descubrimiento de electrolitos sólidos interesantes y útiles.

El transporte iónico en sólidos es un proceso de difusión activado térmicamente, que se describe por una ecuación de la forma, $\sigma = (A/T)\exp(E_a/kT)$, en donde A es una constante y E_a es la energía de activación. En monocristales, la conductividad iónica σ , es generalmente un tensor que relaciona el campo eléctrico aplicado E y la densidad de corriente iónica, j : $j = \sigma \cdot E$, resultando una expresión escalar diferente de σ que permite describir la conductividad para cada dirección principal cristalográfica. Electrolitos sólidos pueden tener una mezcla de conductividades de orígenes diversos mientras que electrolitos líquidos solo poseen la misma conductividad. El movimiento de los iones en electrolitos cristalinos está determinado por su estructura cristalina, por ejemplo, en cristales cúbicos y amorfos la conductividad es isotrópica, por lo que es necesario solo una expresión escalar. En estructuras "túnel" unidimensional y de "capas", bidimensionales, es esencial distinguir σ_{paralela} de $\sigma_{\text{perpendicular}}$, donde la conductividad paralela a los túneles y a las capas son $\sigma_{\text{túnel}}$ y σ_{capa} , respectivamente, son de un valor mucho mayor que en las otras direcciones.

Diferentes clasificaciones se han propuesto para los sólidos electrolitos, tomando en cuenta lo siguiente:

1. Conductividad: a) conductores débiles como NaCl ($\sigma_{\text{NaCl}} \ll 10^{-10}$ S.cm⁻¹) en que la conductividad es producida por la movilidad del catión y anión a través de los defectos

de la red, o, b)"superconductores" en que los cationes transportados pueden ser numerosos o extremadamente móviles, en una red altamente desordenada, tal como en RbAgI. ($\sigma_{sc} = 0.27 \text{ S.cm}^{-1}$).

2. Número de transporte de carga: Electrolitos son considerados como conductores catiónicos o aniónicos si el número de transporte catiónico (t_+) es mayor que el aniónico (t_-) o viceversa.

3. Rango de aplicación de la temperatura: Se clasifican de acuerdo a Dell (1976), con algunas modificaciones realizadas por Walsøe de Reca (1982):

a) Electrolitos sólidos de baja temperatura: El rango de temperatura es desde -40 a 100 °C, incluye halógenos de plata que pertenecen a la familia AgI, así como también ciertos halógenos de cobre. Este grupo considera sólidos electrolitos de una conductividad baja como AgI, así como también, α -RbAgI, o α -I,Cl,Cu,Cu,Rb, que son excelentes sólidos electrolitos. La conductividad catiónica se produce por la movilidad de Ag^+ o Cu^+ .

b) Electrolitos sólidos de temperatura media: aquí el rango de temperatura es 100 a 400 °C. Este grupo de electrolitos incluye fases de alta temperatura de los halógenos de plata y cobre, tal como α -AgI o α,β -CuI y β^- o β'' -alúminas, entre otros. La conductividad iónica se produce por Ag^+ o Cu^+ para los dos primeros ejemplos y fundamentalmente y por Na^+ en el último. Algunos compuestos de litio también se incluyen aquí.

c) Electrolitos sólidos de alta temperatura: El rango de alta temperatura está definido desde 400 a 1200 °C. Los compuestos presentan conductividad iónica por iones de oxígeno o fluorita. Otros, presentan conductividad por Li^+ .

Las figuras 5.1 y 5.2 muestran el logaritmo de la conductividad como una función del inverso de la temperatura absoluta para diferentes sólidos electrolitos

mencionados anteriormente (Walsões y Franco, 1991) y para NaCoHP₂O₆ (Byrappa, Gopalakrishna y Galí (1989)).

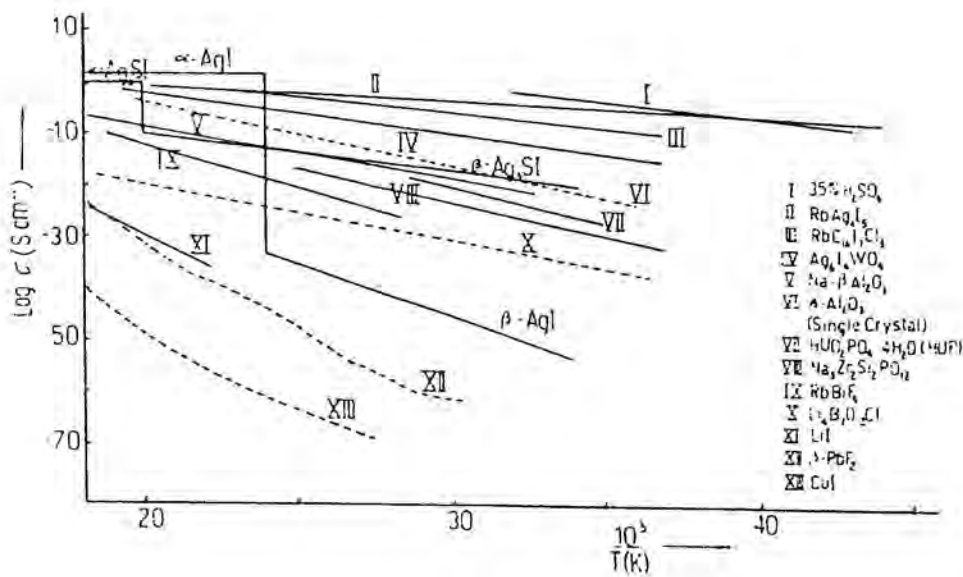


Fig. 5.1 Logaritmo de la conductividad σ versus el inverso de la temperatura absoluta para diferentes sólidos electrolitos y un electrolito de solución líquida .

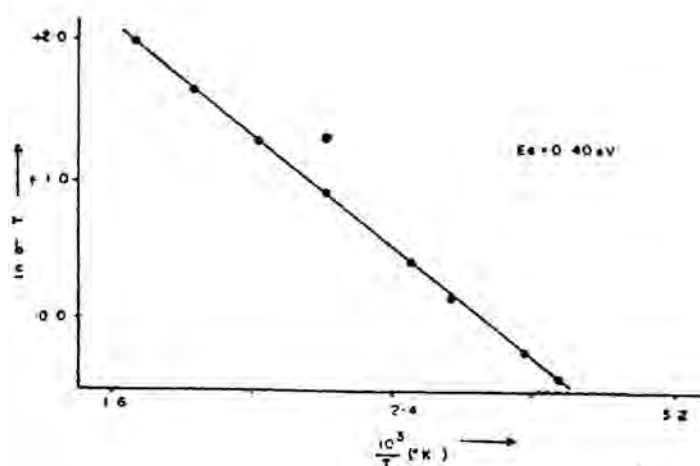


Fig. 5.2 Gráfico de Arrhenius de $\ln \sigma T$ como función de $10^3/T$ para NaCoHP₂O₇.

4. Trayectorias de conducción iónica rápida: En diferentes sales de plata y en electrolitos sólidos de alta temperatura, el proceso de conducción de iones rápidos se produce en trayectorias tridimensionales en toda la red del cristal; mientras que en la familia de compuestos β -alúmina la conducción está confinada a un movimiento en un plano, en materiales como K₂Mg₂Ti₂O₇, la trayectoria es en una dimensión o tunel (Dell, 1976).

5.3 Conductividad de electrolitos sólidos en relación con su estructura.

Las características estructurales son responsables de la alta conductividad iónica y además, permiten distinguir entre "superconductores" que poseen conductividades muy altas (0.44 S.cm⁻¹) de los cristales iónicos usuales tales como KCl, NaCl, etc., los cuales presentan un rango de conductividad de: 10⁻¹² a 10⁻¹⁸ (S.cm⁻¹)

a temperatura ambiente. El transporte iónico en las redes de sales "normales" se produce por mecanismos de defectos, como por ejemplo el de Schottky o Frenkel, siendo responsable de su baja conductividad la poca presencia de concentración de defectos en el equilibrio.

La energía de activación de la conducción en el dominio intrínseco (E_i), está formada por dos contribuciones: ΔH_i , que es la entalpía de formación de los defectos y ΔH_m , la entalpía de activación de migración de los defectos, con E_i en el rango de: 0.9 eV a 1.5 eV. Una alta conducción se puede lograr en sólidos del "tipo de defectos puntuales" mediante un aumento artificial de la concentración de defectos para altas temperaturas o por el dopaje con impurezas.

Otros sólidos del "tipo subred fundida", no tienen estructuras empaquetadas, sino que redes con trayectorias bi o tri-dimensional las cuales inter-conectan diversos espacios intersticiales poliedricos vacios de una red de iones rígidos y a través de los cuales los iones móviles se difunden. Una razón alta entre el número de trayectorias y sitios vacios con el número de especies móviles evidentemente aumenta la movilidad del conductor. La movilidad del portador puede entonces estar relacionada con el "desorden" de la red. En este caso E_i tiene un valor bajo y consiste de solo un término, ΔH_m , que está comprendido entre 0.1 y 0.5 eV. Rice y Roth (1972) emplean estos conceptos y realizan una nueva clasificación, que considera los parámetros de su "teoría semejante al del ión libre" de sólidos superiónicos.

Tipo A: Sólidos con una baja concentración de defectos móviles (10^{18} cm⁻³ o menos). Estos sólidos iónicos convencionales pertenecen al "tipo de defecto puntual diluido", tal como AgCl, NaCl, KCl, etc.

Tipo B: Sólidos con una alta concentración de defectos móviles (10^{20} cm⁻³). Estos sólidos pertenecen al "tipo de defecto puntual concentrado" tal como CaF₂, o zirconia estabilizada o hafnia.

Tipo C: Sólidos con una "subred fundida semejante a un líquido" en el cual algunos iones son capaces de moverse a través de la subred rígida, tal como en el AgI. Su movilidad aparece también en estructuras con canales o capas; y el número de carga iónica transportada puede ser del orden de 10^{20} cm⁻³ aproximadamente.

Sólidos que pertenecen a los tipos B y C se pueden considerar como electrolitos sólidos.

5.4 El sistema de programas Prometheus.

El sistema de programas PROMETHEUS, está diseñado para realizar afinamientos de estructuras sofisticados con datos de rayos-x, así como de neutrones.

Las características más importantes del sistema son:

- cálculos de intensidades integradas desde la medición de datos en el modo de barrido a pasos.
- corrección de difusión térmica difusa isotrópica de primer orden.
- corrección de absorción para esferas.
- promedio de reflexiones equivalentes por simetría.
- corrección de extinción isotrópica y anisotrópica en los modelos de Zachariasen (1967), Hamilton y Coppens (1970) y, Becker y Coppens (1974A, 1974B y 1975)).
- afinamiento de tensores térmicos anarmónicos hasta de sexto orden en el

formalismo de Gram-Charlier (Johnson y Levy, 1974; Kendall y Stuart, 1977; Edgeworth, 1905), de cuarto orden en los formalismos de Edgeworth, «Edgeworth extendida» (Johnson, 1969 y 1970) y Alfa, «Cuasi ortogonalización» (Johnson, 1980).

- síntesis de Fourier y de diferencias con cálculos de errores, densidad de probabilidad y del potencial efectivo de una partícula en secciones arbitrarias, con representación gráfica para todos los casos.
- cálculos de potenciales medios en direcciones arbitrarias.
- cálculos de distancias de enlace y ángulos con sus desviaciones estándar.

Los programas utilizados del sistema de programas son:

Averag, Sphere, Bonvib, Refine, Fourie y Mulpdf.

La rutina Averag permite promediar las intensidades de reflexiones equivalentes por simetría, además, si se poseen los factores de absorción, también es posible corregir las intensidades (y sus desviaciones estándar) por absorción y extinción. Se pueden seleccionar diferentes cálculos de las desviaciones estándar. Se muestran cálculos estadísticas durante la ejecución de Averag, que hacen posible garantizar una fácil determinación de la calidad de los datos. Se pueden utilizar dos formas diferentes de eliminación de datos. Es posible la transformación de índices de Miller y ordenar en forma creciente la razón $\sin\theta/\lambda$.

Sphere, nos permite realizar el cálculo de la corrección de absorción y determinar la longitud de la trayectoria media pesada en cristales de forma esférica. Los factores de absorción son los utilizados por Flack y Vincent (1978).

Mediante la rutina Bonvib, es posible calcular las distancias de enlace, ángulos y desplazamientos cuadráticos medios (RMS) armónicos, además, se puede realizar correcciones térmicas de las distancias (Stewart, Kruger, Lammon, Dickinson y Hall,

1972).

Refine, realiza afinamientos de mínimos cuadrados de matriz completa de parámetros estructurales convencionales y anarmónicos, (Gram-Charlier, Edgerworth extendida y Alfa), en el tratamiento normal o de «cuerpo rígido». Incluye correcciones por extinción isotrópicos y anisotrópicos. Opcionalmente, el programa calcula la corrección de Lorentz-Polarización, o después de cada ciclo de afinamiento distancias de enlace, ángulos o elipsoides térmicos. El programa es una versión ampliada del realizado por Finger y Prince, 1975.

Fourier, permite los cálculos de síntesis de Fourier, síntesis parcial de Fourier, síntesis de diferencias de Fourier y síntesis de Patterson, siendo su propósito principal el de determinar la función densidad electrónica (o nuclear), $\rho(\mathbf{r})$.

Mulpdf, este programa permite determinar la función de densidad de probabilidad conjunta o la función de densidad de probabilidad normal (única), (pdfs), y el correspondiente potencial efectivo de una partícula.

5.5 Factor de temperatura (T), densidad de probabilidad (PDF), densidad de probabilidad conjunta (JPDF) y potencial efectivo de una partícula (V) para movimiento armónico y anarmónico en cristales.

En experimentos de difusión elástica usando rayos-x y neutrones, los datos de difracción de Bragg están influenciado por el movimiento térmico de los átomos (o iones) en el cristal. Estos efectos no pueden ser calculados usando la dinámica de redes por su complejidad. Una alternativa posible es la aproximación estadística en el análisis de las vibraciones térmicas (Zucker y Schulz, 1982).

Para $T = 0$ K, omitiendo la vibración del punto-cero, un átomo está en su posición de equilibrio. Cuando la temperatura aumenta, el átomo comienza a vibrar alrededor de su posición de su equilibrio. Su frecuencia depende de las interacciones con los otros átomos, lo cual hace que el átomo regrese a su posición de equilibrio; ésto, puede describirse mediante la energía potencial. La energía potencial determina la probabilidad de un cierto desplazamiento. De esta manera, el factor de temperatura, potencial y densidad de probabilidad se hallan relacionados tal como describimos a continuación.

5.5.1 Función PDF(\mathbf{X}) y su relación con $T(H)$

Se define la PDF(\mathbf{X}) para un átomo aislado que vibra alrededor de su posición de equilibrio, como el promedio en el espacio y tiempo de la probabilidad de encontrar el átomo en un elemento de volumen cuando está desplazado por \mathbf{X} de su posición de equilibrio.

La PDF se obtiene fácilmente a partir del factor de temperatura (armónico o anarmónico) si tenemos en cuenta que la densidad electrónica a la temperatura T , $\rho(\mathbf{X})$ se obtiene mediante el producto de convolución de la densidad electrónica que tendría el átomo estático o en reposo $\rho_o(\mathbf{X})$ por la PDF:

$$\rho_T(\mathbf{X}) = \rho_o(\mathbf{X}) * PDF(\mathbf{X}) \quad [5.1]$$

y aplicando el teorema de convolución (con Γ como la transformada de Fourier y Γ^{-1} la transformada inversa de Fourier)

$$\Gamma[\rho_T(\mathbf{X})] = \Gamma[\rho_o(\mathbf{X})] \cdot \Gamma[PDF(\mathbf{X})]$$

y por ser $f_i(\mathbf{X}) = \Gamma[\rho_i(\mathbf{X})]$ y $f_i(\mathbf{H}) = \Gamma[\rho_i(\mathbf{X})]$, resulta $f_i(\mathbf{X}) = f_i(\mathbf{H})T(\mathbf{H})$; en que f_i es el factor de difusión atómico y f , el factor de difusión efectivo del átomo vibrante.

Finalmente,

$$PDF(\mathbf{X}) = \Gamma^{-1}T(\mathbf{H}) \quad [5.3]$$

"La función de densidad de probabilidad es la transformada inversa de Fourier del factor de temperatura". En la aproximación armónica $T(\mathbf{H})$ es una gaussiana, y por consiguiente, la $PDF(\mathbf{X})$ también lo es.

5.5.2 La función JPDF(X)

Se define la función de densidad de probabilidad conjunta para el átomo $JPDF_i(\mathbf{X})$, como la probabilidad de encontrar el átomo de tipo k en un elemento de volumen del cristal. La ecuación que permite su determinación es:

$$JPDF_k(\mathbf{X}) = \sum_i w_{ik} PDF_{ik}(\mathbf{X}) \quad [5.4]$$

en donde k , es el tipo de átomo; w_{ik} es el factor de ocupación para la posición i del átomo tipo k ; y la suma \sum es realizada sobre todas las posiciones que pueden ser ocupadas por átomos del tipo k .

Se introduce la función de densidad de probabilidad conjunta, $JPDF(\mathbf{X})$ en lugar de la $PDF(\mathbf{X})$, porque en algunos casos las amplitudes del movimiento térmico puede ser comparable con la distancia entre dos posiciones. Ejemplos son los conductores de iones con una distribución continua de iones móviles a lo largo de la

trayectoria de conducción y en estructuras desordenadas con átomos partidos. Esto conduce a densidades electrónicas o nucleares entre diferentes posiciones las cuales no pueden ser asignadas sin ambigüedad a una posición, y las posiciones únicas por lo tanto se superponen. Sin embargo, la suma de todas las contribuciones de las PDF individuales es única (Bachmann y Schulz, 1984).

5.5.3 Utilidad de la PDF(X) y JPDF(X) en el análisis de estructuras

Aunque la función de densidad de probabilidad y JPDF necesiten un modelo para que pueda ser calculada, presentan ciertas utilidades en el análisis de estructuras las que detallamos a continuación:

- las funciones PDF y JPDF pueden ser determinadas desde un conjunto limitado de intensidades
- la JPDF permite calcular las densidades cuasi-nucleares (a partir de un espectro de rayos - x)
- un mapa de la PDF proporciona una distribución de los átomos con más detalle que los mapas de densidad electrónica, aunque la resolución para picos atómicos vecinos en ambos mapas esté dado por la misma expresión: $d_m \geq 1/2[(\sin\theta)/\lambda]^{-1}$ (donde θ está referido al ángulo de la reflexión más alejada en el espacio recíproco, Stenkamp y Jensen, 1984); por lo siguiente:
 - a) el tamaño finito del átomo es deconvolucionado, lo que no ocurre en los mapas de densidad electrónica debido a que la densidad electrónica $\rho_e(\mathbf{X})$ representa la convolución de la función PDF(X) con la densidad electrónica estática $\rho_e(\mathbf{X})$; resultando de este producto un considerable ensanchamiento de los picos atómicos;
 - b) el ruido aleatorio se filtra a través del formalismo de la PDF

- c) no están afectados por los efectos de terminación
- con la función JPDF se puede demostrar que la distribución electrónica multimodal puede ser descrita satisfactoriamente mediante la introducción de posiciones atómicas adicionales (aproximación de átomo partido)
- la transformada de Fourier del factor de temperatura es analítica
- la JPDF no está afectada por los efectos de terminación de las series de Fourier
- la JPDF puede describir distribuciones continuas, tal como la distribución de iones a lo largo de la trayectoria de conducción

5.5.4 Relación entre el potencial $V(\mathbf{X})$ de un átomo y el factor de temperatura $T(\mathbf{H})$

De $T(\mathbf{H}) = \langle \exp(i2\pi\mathbf{H}\cdot\mathbf{X}) \rangle$, se sigue que si tomamos el promedio poblacional en lugar del promedio temporal, obtenemos

$$T(\mathbf{H}) = \frac{\iiint \exp(-V(\mathbf{X})/k_B T) \exp(i2\pi\mathbf{H}\cdot\mathbf{X}) dx dy dz}{\iiint \exp(-V(\mathbf{X})/k_B T) dx dy dz} \quad [5.5]$$

en que k_B es la constante de Boltzmann.

El potencial $V(\mathbf{X})$ de una partícula se define como la energía promedio de un átomo causada por las interacciones con todos los otros átomos del cristal. Su dependencia sólo de \mathbf{X} se debe a la consideración del tiempo promedio sobre todas las posibles configuraciones de los otros átomos.

5.5.5 Relación entre la PDF(\mathbf{X}), JPDF(\mathbf{X}) y el potencial $V(\mathbf{X})$ de un átomo

Puesto que como hemos visto la función, $PDF(\mathbf{X}) = IT(\mathbf{H})$, obtenemos

fácilmente

$$PDF(\mathbf{X}) = \frac{\exp(-V(\mathbf{X})/k_B T)}{\iiint \exp(-V(\mathbf{X})/k_B T) dx dy dz} \quad [5.6]$$

Es posible evaluar las integrales en el denominador de la ecuación [5.6], si se aplica la condición de que la energía del átomo sea cero para la posición de equilibrio \mathbf{X}_0 . Por lo tanto,

$$V(\mathbf{X}) = -k_B T \ln \left[\frac{PDF(\mathbf{X})}{PDF(\mathbf{X}=\mathbf{X}_0)} \right] \quad [5.7]$$

Para la JPDF(\mathbf{X}), el potencial de una partícula se puede determinar de la ecuación [5.7], sustituyendo PDF por JPDF,

$$V(\mathbf{X}) = -k_B T \ln \left[\frac{JPDF(\mathbf{X})}{JPDF(\mathbf{X}=\mathbf{X}_0)} \right] \quad [5.8]$$

El potencial de un átomo obtenido de la función PDF(\mathbf{X}) es muy similar al potencial obtenido de la función JPDF(\mathbf{X}), sólo si la estructura es ordenada (una estructura es ordenada si el desorden dinámico se debe únicamente las vibraciones térmicas; en cambio, la estructura es desordenada si además de existir vibraciones térmicas, el átomo ocupa diferentes posiciones de equilibrio en una y otra celda unitaria; recibe el nombre de desorden estático)

5.5.6 Utilidad de la función $V(X)$

La función de potencial $V(X)$ tiene diversas utilidades, de las cuales destacamos:

- se puede relacionar con cantidades macroscópicas como la energía de activación E_a , o con las expansiones térmicas (ver capítulo 6)
- se puede determinar el potencial a lo largo de la trayectoria de conducción de un conductor iónico y calcular la barrera de potencial
- es posible de calcular la diferencia de potencial entre dos posiciones no equivalentes simétricamente, sólo si el nivel de ocupación en ambas posiciones es bajo
- el potencial derivado de la función $JPDF(X)$ permite distinguir entre estructuras desordenadas y ordenadas. Si la estructura es desordenada, el potencial obtenido a través de la función $JPDF(X)$ no es el que corresponde a la trayectoria de conducción de un conductor iónico, sino que es un pseudo-potencial que depende de la temperatura (desorden estático); por el contrario, si el potencial depende débilmente de la temperatura, se tiene una estructura ordenada (desorden dinámico).

5.5.7 Métodos de cálculos de las contribuciones anarmónicas

Se puede mostrar que las expansiones del potencial $V(X)$ hasta el término cuadrático llevan necesariamente al factor de temperatura y de la función $PDF(X)$ a un modelo armónico. Si el potencial $V(X)$ deja de ser armónico, el problema que se plantea es determinar la mejor estrategia para estimar los coeficientes que correspondan a una expansión de tercer, cuarto, ..., etc. orden, que modifican el

modelo armónico, y que configuran los modelos anarmónicos.

En principio, se puede aplicar la expansión hasta los términos anarmónicos a $V(\mathbf{X})$, $PDF(\mathbf{X})$ o $T(\mathbf{H})$. Por ejemplo Willis (1969) utilizó series de potencia para expresar $V(\mathbf{X})$, para átomos en posiciones con alta simetría. Johnson (1969) propuso la descripción de la $PDF(\mathbf{X})$ mediante la aproximación de Edgeworth, utilizada en estadística.

En este trabajo, siguiendo el consejo de los autores del sistema de programas PROMETHEUS, se ha utilizado la expansión de Gram-Charlier en el factor de temperatura, que se describe a continuación

La expansión de Gram-Charlier ha sido utilizada en estadística durante bastante tiempo. Johnson y Levy (International Tables for X-ray Crystallography, 1974) sugieren la expansión como una expresión para el movimiento anarmónico. La expresión de esta serie se encuentra en International Tables for X-ray Crystallography, pág. 316., ecuación [1], 1974.

Zucker y Schulz (1982), después de investigar diferentes estructuras, encuentran que si se utiliza en la fórmula del factor de estructura la expansión de Gram-Charlier los afinamientos mejoran considerablemente en todos los casos, obteniéndose los mejores resultados para R y S. Además, como la transformada de Fourier se puede evaluar numericamente sin aproximaciones en ésta expansión, lo que no es posible con otros tipos de expansión, como por ejemplo, la expansión de Edgeworth, se producen los mejores mapas de densidad electrónica y de las funciones $PDF(\mathbf{X})$ y $JPDF(\mathbf{X})$.

El factor de temperatura está dado para cada átomo por la transformada de Fourier de la expansión de Gram-Charlier,

$$T_i(\mathbf{H}) = T_{i,arm}(\mathbf{H}) \left(1 + \frac{(2\pi i)^3}{6!} c_i^{pqr} H_p H_q H_r + \frac{(2\pi i)^4}{4!} d_i^{pqrs} H_p H_q H_r H_s + \dots \right)$$

en donde H son las coordenadas HKL del vector de la red recíproca, c y d, son tensores térmicos de orden 3 y 4 con un total de 10 y 15 términos respectivamente; y $T_{i,arm}$, representa la parte armónica del factor de temperatura, dada por

$$T_{i,arm}(\mathbf{H}) = \exp(2\pi i X_i^p H_p) \exp(-\beta_i^{pq} H_p H_q)$$

con X_i , como las coordenadas fraccionales de la posición media del átomo i en la celda unitaria; H, son las coordenadas HKL del vector de la red recíproca; β_i , es el factor de temperatura anisotrópico del átomo i. En ambas expresiones se asume la utilización del convenio de suma para los índices repetidos y que la permutación de índices es invariante. Los índices p,q,r,s corren de 1 a 3.

La expresión del factor de estructura hasta el sexto orden

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j^N f_j(\mathbf{H}) \exp(2\pi i X_j^p H_p - \beta_j^{pq} H_p H_q) \left(1 - \frac{i4}{3} \pi^3 c_j^{pqr} H_p H_q H_r + \frac{2}{3} \pi^4 d_j^{pqrs} H_p H_q H_r H_s + \frac{i4}{15} \pi^5 e_j^{pqrst} H_p H_q H_r H_s H_t - \frac{4}{45} \pi^6 f_j^{pqrstu} H_p H_q H_r H_s H_t H_u \right)$$

[5.10]

donde f_j , es el factor de difusión del átomo j en la celda unitaria, e y f son tensores de orden 5 y 6 con 21 y 28 términos respectivamente. Los coeficientes restantes son los mismos definidos en las ecuaciones anteriores.

La estimación mediante mínimos cuadrados de los elementos de los tensores térmicos c, d, e y f, permiten calcular la función PDF(X) del átomo j.

La estimación mediante mínimos cuadrados de los elementos de los tensores térmicos c, d, e y f, permiten calcular la función PDF(**X**) del átomo j.

La expresión más frecuente utilizada para la PDF(**X**) de un átomo que vibra en un potencial no armónico se obtiene con la transformada inversa de Fourier del factor de temperatura (ecuación [5.10]),

$$PDF_i(\mathbf{X}) = PDF_{i,arm}(\mathbf{X}) \left(1 + \frac{1}{3!} c_i^{pqr} h_{pqr}(\mathbf{X}) + \frac{1}{4!} d_i^{pqrs} h_{pqrs}(\mathbf{X}) + \dots \right) \quad [5.11]$$

en donde $H_{n,n,n}(\mathbf{X})$ es un polinomio de Hermite tridimensional de orden m; y $PDF(\mathbf{X})_{arm}$ es la función PDF(**X**) armónica del átomo i que vibra en un potencial armónico. Su ecuación se determina mediante la transformada inversa de Fourier del factor de temperatura armónico,

$$PDF_{i,arm}(\mathbf{X}) = \frac{\exp(-V(\mathbf{X})/k_B T)}{\iiint \exp(-V(\mathbf{X})/k_B T) dx dy dz} \quad [5.12]$$

Se utilizan los polinomios de Hermite (Tablas Internacionales de Cristalografía para rayos-x, 1974; Zucker y Shulz, 1982) en la función PDF(**X**) porque hacen posibles determinar las vibraciones térmicas para cada simetría puntual. El cálculo de la PDF en una región que rodea el átomo en la celda unitaria, permite el control de su positividad, puesto que si la PDF es negativa, ésta, no tiene sentido físico. El potencial, se puede calcular si la PDF (ecuación [5.11]) y su parte armónica (ecuación [5.12]) son positivas. Sin embargo, como los factores de temperatura tienen una

exactitud limitada, la PDF puede tener algunas regiones negativas siempre que posean valores absolutos bajos y se ubiquen lejos de la parte central.

5.6 Aplicación a la estructura $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$ del programa Prometheus.

Con monocristales de esta composición se fabrican esferas de diferentes diámetros, seleccionándose uno de un radio aproximado de 0.03 cm. Las intensidades de las reflexiones fueron medidas en un difractómetro automático Enraf Nonius CAD4 con radiación $\text{MoK}\alpha$ y monocromador de grafito, utilizando la técnica de barrido $\omega/2\theta$ para las temperaturas de 300 y 423 K. Las dimensiones de la celda unitaria fueron obtenidas desde 20 reflexiones centradas automáticamente ($8 \leq \theta \leq 12^\circ$), y afinadas por el método de mínimos cuadrados. Tres reflexiones fueron medidas periódicamente cada 2 hrs., como control de la intensidad y orientación, no observándose cambios significativos, en ninguno de los espectros. La temperatura de 423 K en el cristal fue mantenida mediante un chorro de aire caliente, utilizando un Termopar como medida de la temperatura y un controlador de programa de temperatura, provisto de parámetros PID, marca Eurotherm. La oscilación de la temperatura en el punto de consigna fue de ± 1 K.

Las intensidades fueron corregidas de los efectos de Lorentz-Polarización, absorción ($\mu_r = 1.2$) y extinción secundaria isotrópica en donde existe dominio del efecto de desorientación sobre el tamaño del mosaico (tipo I), utilizando la distribución de Gauss para la desorientación (formalismo de Becker y Coppens (1974)). Los factores de difusión atómico y los términos de corrección para la dispersión anómala fueron obtenidos desde las Tablas Internacionales de Cristalografía para rayos-x (1974).

Los parámetros atómicos, el factor de escala y un factor de extinción isotrópica fueron afinados minimizando la función $\sum w(F_o - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2$ con el factor de peso dado por, $w = 1/[\sigma^2(F_o)]$, con σ como la desviación estándar de las intensidades obtenidas desde el conteo estadístico. Fueron realizados tres diferentes modelos de afinamientos, a los cuales nos hemos referidos como: a) armónico, b) «átomo partido» y c) anarmónico.

Los criterios para juzgar la aceptabilidad de los modelos fueron los factores de acuerdo usuales, wR_i , R , y S , tests de Hamilton, mapas de diferencia de Fourier, y, en el caso del modelo anarmónico, mapas de la función densidad de probabilidad (PDF).

Fueron realizados tres modelos de afinamiento para esta estructura: a) modelo armónico, b) modelo partido y c) modelo anarmónico, los cuales detallamos a continuación.

a) Modelo armónico:

En lo referente al afinamiento en el modelo armónico, hacemos referencia al hecho de que el movimiento térmico de los átomos fue afinado en la aproximación armónica anisotrópica. La estructura inicial para afinar los valores de los parámetros de la posición de los átomos fueron los de la Tabla 4.6, utilizando el programa Refine del sistema de programas PROMETHEUS.

Un resumen del registro y de la reducción de datos se muestra en la Tabla 5.1. Las reflexiones equivalentes por simetría fueron promediadas utilizando el programa Average. Corrección de absorción para esferas (International Tables for X-

ray Crystallography, 1967) y extinción secundaria (tipo I) fueron realizados, para las temperaturas de 300 K y 423 K. En la Tabla 5.2 mostramos los factores de confiabilidad R , wR y S , que resultan del afinamiento de todos los átomos de la estructura; además, se incluyen también las coordenadas atómicas y los parámetros térmicos armónicos anisotrópicos finales correspondientes al átomo de Na únicamente.

Tabla 5.1. Resumen del registro y reducción de datos para NaCoHP₂O₆.

diámetro aproximado (cm)	0.06	
μ (cm ⁻¹)	40.2	
θ_{max} (°)	89.8	
rango de, h	-12 → 12	
k	-14 → 14	
l	-12 → 12	
grupo espacial	$P\bar{1}$	
temperatura (K)	300	423
Z	2	2
a (Å)	6.520 (2)	6.536 (3)
b (Å)	7.273 (1)	7.276 (3)
c (Å)	6.505 (2)	6.495 (2)
α (°)	122.97 (2)	122.96 (3)
β (°)	92.02 (2)	92.03 (3)
γ (°)	93.70 (2)	93.74 (3)
V (Å ³)	257.34	257.66
μ (cm ⁻¹)	40.2	40.2
D. (g/cm ³)	3.315	3.311
Nº de reflexiones	4217	4230
reflexiones que incluyen las 'menores-que'	4016	4019
reflexiones utilizadas excluyendo las 'menores-que'	3777	3427

* Reflexiones para las cuales $I < 2\sigma(I)$ son 'menores-que'

b) Modelo de «átomo partido»

En el modelo de «átomo partido» lo que realizamos es un afinamiento de la

estructura considerando que la distribución del átomo de Na se puede describir por dos sitios parcialmente ocupados. La razón de este modelo de afinamiento se debe que los parámetros de desplazamiento U , para el átomo de Na, presentan una anisotropía alta, además, los mapas de diferencia de Fourier para la temperatura de 300 K, sugieren que este átomo ocupa más de un sitio. De acuerdo con esto, el átomo de Na fue distribuido en dos sitios, separados por una distancia de 0.6 Å aproximadamente. Al realizar el afinamiento basado en este modelo, el mapa de diferencia de Fourier no muestra características significativas, y mejora ostensiblemente. Se realizó dicho afinamiento para 300 K y 423 K. Para 423 K, los índices de confiabilidad del modelo anarmónico fueron mejores por lo que no reportamos los resultados obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla 5.3.

c) Modelo anarmónico

En el modelo anarmónico, solo se considera un sitio preponderante para el átomo de Na, con el factor de ocupación fijo a 1.00. En este caso se calculan los parámetros de desplazamiento atómico anarmónicos hasta el cuarto orden para el Na, utilizando la expansión de Gram-Charlier en el factor de estructura.

El procedimiento para llevar a cabo el afinamiento en este modelo fue en primer lugar aumentar los coeficientes de los factores de temperatura de a poco, es decir, segundo orden, luego tercer orden, etc. Los coeficientes de los factores de temperatura fueron entonces usados para determinar la función densidad de probabilidad, PDF, del átomo de Na. A través de estos mapas se comprueba el significado físico del afinamiento de la estructura, puesto que estos mapas de la

fución PDF deben tener solo valores positivos. Esta situación ideal puede generalmente no ser lograda, lo cual se debe al limitado número y exactitud de las intensidades. En nuestros mapas que realizamos después del afinamiento con todos los coeficientes de temperatura permitidos, los valores negativos más altos no superan el 4% del valor máximo de la densidad de probabilidad y se encuentran ubicados en la periferia de la PDF máxima.

El siguiente paso en el afinamiento fue la selección de aquellos coeficientes de temperatura los cuales eran menores que su desviación estándar. Los coeficientes que cumplan con lo indicado, entonces fueron puestos a cero y se matuvieron con ese valor en los siguientes afinamientos. Estos nuevos coeficientes fueron utilizados para calcular nuevamente los mapas de la PDF, los cuales fueron comparados con los anteriores. Otros criterios que se emplearon fue el valor de R, S y los cambios de la desviación estándar. De esta forma nosotros hemos decidido si el primer afinamiento o los posteriores otorgan los parámetros de la estructura más confiables. Esto fue repetido hasta que logramos los índices de acuerdo mejores. Los resultados se muestran en la Tabla 5.4. Los afinamientos anarmónicos se realizan por las temperaturas de 300 K y 423 K.

Tabla 5.2 Resumen de resultados de los afinamientos en modelo armónico para el átomo de Na en NaCoHP₂O₇ con U, en (Å²), ecuación [4.2]

Atomo	Na T (K)	
	300	423
V	1.000	1.000
X	0.3546 (2)	0.3542 (6)
Y	0.7465 (2)	0.7458 (4)
Z	0.5260 (3)	0.5260 (8)
U ₁₁	0.0485 (6)	0.059 (2)
U ₂₂	0.0199 (4)	0.0244 (8)
U ₃₃	0.0557 (6)	0.067 (2)
U ₁₂	0.0129 (4)	0.017 (1)
U ₁₃	-0.0376 (5)	-0.0007 (4)
U ₂₃	-0.0058 (4)	-0.008 (1)
wR _r ²	0.033	0.072
R _r	0.032	0.056
S	3.2	4.2
Número de reflexiones	3777	3427
Número de parámetros	105	105

Factores de confiabilidad:

$$wR_r^2 = [\sum w(F_{obs} - F_{calc})^2 / \sum wF_{obs}^2]^{1/2}$$

$$R_r = \sum |F_{obs} - F_{calc}| / \sum F_{obs}$$

$$S = [\sum w(F_{obs} - F_{calc})^2 / (N - M)]^{1/2}$$

Tabla 5.3 Resumen de resultados del afinamiento «átomo partido» armónico para el átomo de Na en NaCoHP₂O₆ con U, en (Å²) (ecuac. 4.2).

Atomo	Na (1)	Na (2)
300 K		
v	0.57 (2)	0.43 (2)
x	0.3393 (6)	0.3834 (9)
y	0.7404 (3)	0.7579 (5)
z	0.5460 (7)	0.486 (2)
U ₁₁	0.0231 (8)	0.024 (1)
U ₂₂	0.0166 (5)	0.0178 (7)
U ₃₃	0.0207 (7)	0.031 (2)
U ₁₂	0.0038 (4)	0.0031 (7)
U ₁₃	-0.0066 (6)	-0.013 (1)
U ₂₃	0.0059 (4)	0.0033 (7)
wR ₂	0.024	
R ₂	0.023	
S	2.3	
Número de reflexiones	3777	
Número de parámetros	116	
Factores de confiabilidad:		
$wR_2 = [\sum w(F_{obs} - F_{calc})^2 / \sum F_{calc}^2]^{1/2}$		
$R_2 = \sum F_{obs} - F_{calc} / \sum F_{obs}$		
$S = [\sum w(F_{obs} - F_{calc})^2 / (N - M)]^{1/2}$		

Tabla 5.4 Resumen de los resultados del afinamiento del modelo anarmónico para el átomo de Na en NaCoHP₂O₆ con U, en (Å²), el factor de temperatura es,

$$T = \exp[-2\pi^2 U^* h, h, a, a, a] (1 + (2i)^2 / 3! c^* h, h, h + (2i)^2 / 4! d^* h, h, h, h) \quad [5.13]$$

usando la convención de suma para índices repetidos (p, q, r, s=1,2,3).

Atomo	Na T (K)	
	300	423
V	1.000	1.000
X	0.3584 (2)	0.3611 (9)
Y	0.7480 (2)	0.7481 (9)
Z	0.5185 (3)	0.5153 (12)
U ₁₁	0.0383 (6)	0.044 (2)
U ₂₂	0.0214 (5)	0.025 (2)
U ₃₃	0.0445 (6)	0.049 (2)
U ₁₂	0.0075 (5)	0.006 (2)
U ₁₃	-0.0255 (5)	-0.031 (2)
U ₂₃	0.0	0.0
C (111)	0.0	0.007 (2)
C (222)	0.0014 (8)	0.003 (2)
C (333)	-0.043 (2)	-0.044 (5)
C (112)	0.0007 (5)	0.0
C (122)	0.0019 (5)	0.001 (1)
C (113)	-0.0120 (6)	-0.016 (3)
C (133)	0.0254 (9)	0.029 (3)
C (233)	0.0090 (8)	0.008 (3)
C (223)	-0.0043 (7)	0.008 (3)
C (123)	-0.0047 (5)	-0.005 (2)
D (1111)	-0.0098 (6)	-0.018 (2)
D (2222)	0.0018 (7)	0.0
D (3333)	-0.030 (2)	-0.038 (4)
D (1112)	-0.0039 (4)	-0.005 (1)
D (1113)	0.0127 (6)	0.020 (2)
D (1122)	-0.0011 (3)	0.0
D (1123)	0.0041 (4)	0.007 (1)
D (1133)	-0.0168 (7)	-0.024 (3)
D (1222)	-0.0016 (4)	-0.003 (1)
D (1223)	0.0014 (4)	0.001 (1)
D (1233)	-0.0063 (5)	-0.011 (2)
D (1333)	0.023 (1)	0.026 (3)
D (2223)	0.0019 (6)	0.0
D (2233)	-0.0024 (7)	-0.005 (2)
D (2333)	0.0094 (9)	0.011 (3)
wR _i	0.025	0.065
R _i	0.024	0.051
S	2.4	3.8
Número de reflexion.	3777	3427
Número de parámetros	124	124

Ver la definición de los factores de confiabilidad en las otras Tablas.

5.7 Resultados y discusión

Como hemos mencionado anteriormente en las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4 se muestran los datos de los diferentes resultados obtenidos de los afinamientos finales aplicados al átomo de Na en sus diferentes modelos. Los parámetros relacionados con los otros átomos, no serán incluidos porque son muy parecidas a las obtenidas en el afinamiento convencional (ver Capítulo 4). En las Tablas 5.5, 5.6 y 5.7 se muestran las distancias y ángulos de enlace del CoO, y de los tetraedros PO, para las temperaturas de 300 K en los modelos partido y anarmónico; y 423 K para el modelo de anarmónico.

Tabla 5.5 Distancias atómicas (Å) y ángulos de enlace (°) en NaCoHP₂O₇ en el modelo de «átomo partido» para T = 300 K.

Octaedro de Co

Co	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1)
O(1)	<u>2.164(1)</u>	90.87(1)	170.41(2)	93.15(1)	90.38(1)	80.69(1)
O(2)	2.996(2)	<u>2.039(1)</u>	92.17(1)	95.81(1)	92.20(2)	171.16(1)
O(3)	4.255(1)	2.986(2)	<u>2.106(1)</u>	95.59(1)	80.42(1)	95.76(2)
O(4)	3.074(2)	3.047(1)	3.091(2)	<u>2.067(1)</u>	171.19(2)	87.30(1)
O(5)	3.096(2)	3.057(1)	2.781(1)	4.255(2)	<u>2.200(1)</u>	85.31(2)
O(1)	2.784(2)	4.164(2)	3.147(2)	2.909(1)	2.939(1)	<u>2.137(1)</u>

Aniones **P₂O₇**

P(1)	O(1)	O(3)*	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.531(1)</u>	111.76(1)	108.04(1)	110.53(2)
O(3)*	2.513(1)	<u>1.505(1)</u>	107.77(2)	114.13(1)
O(6)	2.526(2)	2.500(1)	<u>1.590(1)</u>	104.13(2)
O(7)	2.517(1)	2.549(2)	2.463(1)	<u>1.532(1)</u>

P(2)	O(2)	O(4)*	O(5)*	O(6)
O(2)	<u>1.504(1)</u>	116.82(2)	109.44(1)	108.68(2)
O(4)*	2.559(1)	<u>1.500(1)</u>	111.19(2)	105.15(2)
O(5)*	2.494(2)	2.517(1)	<u>1.551(1)</u>	104.76(2)
O(6)	2.527(1)	2.467(2)	2.500(1)	<u>1.605(1)</u>

P(1) - P(2) 2.965(2) Å P(1)-O(6)-P(2) 136.25(2)°

Poliedros de **Na(1)** y **Na(2)**

	Na(1)	Na(2)
O(1)*	2.591(2)	2.909(1)
O(2)*	2.334(1)	2.284(1)
O(3)*	3.285(1)	2.760(1)
O(3)*	2.496(2)	2.407(1)
O(4)*	2.616(1)	3.167(1)
O(5)*	2.933(2)	2.657(2)
O(6)*	3.587(1)	3.103(1)
O(7)	2.386(1)	2.376(1)

O(7)⁻ 2.504(1) 2.717(1)

H

O(5) -- H -- O(7) 2.437(2)

Códigos de simetría:

i: -x,-y,-z; ii: x+1,y,z; iii: -x,-y+1,-z; iv: -x,-y,-z-1; v: x,y+1,z+1;

vi: x+1,y+1,z+1; vii: -x,-y+1,-z+1; viii: -x+1,-y+1,-z+1; ix: -x+1,-y+1,-z

Tabla 5.6 Distancias atómicas (Å) y ángulos de enlace (°) en NaCoHP₂O₇, en el modelo de anármonico (expansión de Gram-Charlier hasta el cuarto orden para T = 300 K.

Octaedro de Co

Co	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1) ⁱ
O(1)	<u>2.163(2)</u>	90.84(2)	170.41(1)	93.14(1)	90.39(2)	80.69(1)
O(2)	2.995(1)	<u>2.040(2)</u>	92.19(1)	95.80(2)	92.20(1)	171.14(2)
O(3)	4.254(3)	2.987(2)	<u>2.106(2)</u>	95.60(3)	80.40(1)	95.78(2)
O(4)	3.073(1)	3.047(2)	3.092(2)	<u>2.068(2)</u>	171.20(2)	87.31(2)
O(5)	3.096(2)	3.056(2)	2.783(3)	4.255(2)	<u>2.200(2)</u>	85.32(2)
O(1) ⁱ	2.784(2)	4.164(3)	3.148(2)	2.903(1)	2.939(1)	<u>2.137(2)</u>

Aniones $P_2O_7^{4-}$

P(1)	O(1)	O(3) [*]	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.531(1)</u>	111.77(1)	108.00(1)	110.52(2)
O(3) [*]	2.513(1)	<u>1.505(1)</u>	107.78(1)	114.16(1)
O(6)	2.526(2)	2.501(2)	<u>1.591(1)</u>	104.11(2)
O(7)	2.517(1)	2.549(2)	2.463(1)	<u>1.523(1)</u>
P(2)	O(2)	O(4) [*]	O(5) [*]	O(6)
O(2)	<u>1.503(1)</u>	116.81(2)	109.40(1)	108.75(1)
O(4) [*]	2.558(2)	<u>1.500(1)</u>	111.12(2)	105.20(1)
O(5) [*]	2.494(2)	2.518(1)	<u>1.553(1)</u>	104.78(1)
O(6)	2.526(1)	2.467(2)	2.500(2)	<u>1.604(1)</u>

P(1) - P(2) 2.964(1) Å P(1)-O(6)-P(2) 136.25(2)°

Poliedro de Na

Na

O(1) [*]	2.724(2)
O(2) [*]	2.291(1)
O(3) [*]	3.047(2)
O(3) [*]	2.445(2)
O(4) [*]	2.862(2)
O(5) [*]	2.803(2)
O(6) [*]	3.369(1)
O(7)	2.365(2)
O(7) [*]	2.592(2)

H

O(5)··H··O(7) 2.436(2)

Códigos de simetría: Análogos a los utilizados en Tabla 5.5.

Tabla 5.7 Distancias atómicas (Å) y ángulos de enlace (°) en NaCoHP₂O₈ en el modelo de anármonico (expansión de Gram-Charlier hasta el cuarto orden) para T = 423 K.

Octaedro de Co

Co	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(1)
O(1)	<u>2.158(2)</u>	90.82(1)	170.26(2)	93.23(1)	90.31(1)	80.63(1)
O(2)	2.999(2)	<u>2.038(2)</u>	92.22(1)	95.64(2)	92.15(2)	171.11(1)
O(3)	4.245(3)	2.984(2)	<u>2.102(2)</u>	95.67(2)	80.34(1)	95.83(2)
O(4)	3.074(2)	3.046(1)	3.093(2)	<u>2.071(2)</u>	171.39(2)	87.33(1)
O(5)	3.092(2)	3.057(1)	2.778(3)	4.262(2)	<u>2.203(2)</u>	85.50(2)
O(1)	2.782(2)	4.167(3)	3.149(2)	2.909(1)	2.949(1)	<u>2.141(2)</u>

Aniones P₂O₇

P(1)	O(1)	O(3)'	O(6)	O(7)
O(1)	<u>1.528(1)</u>	111.78(1)	108.02(1)	110.53(2)
O(3)'	2.508(1)	<u>1.502(1)</u>	107.48(2)	114.21(1)
O(6)	2.517(2)	2.489(1)	<u>1.585(1)</u>	104.32(2)
O(7)	2.513(1)	2.546(2)	2.460(1)	<u>1.530(1)</u>

171

P(2)	O(2)	O(4)*	O(5)*	O(6)
O(2)	<u>1.496(2)</u>	116.76(2)	109.65(2)	108.52(2)
O(4)*	2.546(3)	<u>1.494(2)</u>	111.04(2)	105.24(2)
O(5)*	2.490(2)	2.510(1)	<u>1.551(2)</u>	104.83(2)
O(6)	2.517(1)	2.462(2)	2.500(3)	<u>1.604(2)</u>

P(1) - P(2) 2.961(3) Å P(1)-O(6)-P(2) 136.49(2)°

Poliedro de Na

Na

O(1)*	2.741(2)
O(2)*	2.294(1)
O(3)*	3.025(3)
O(3)*	2.442(2)
O(4)*	2.897(3)
O(5)*	2.779(2)
O(6)*	3.337(2)
O(7)	2.361(2)
O(7)*	2.600(3)

H

O(5) -- H -- O(7) 2.437(2)

Códigos de simetría: Análogos a los utilizados en Tabla 5.5

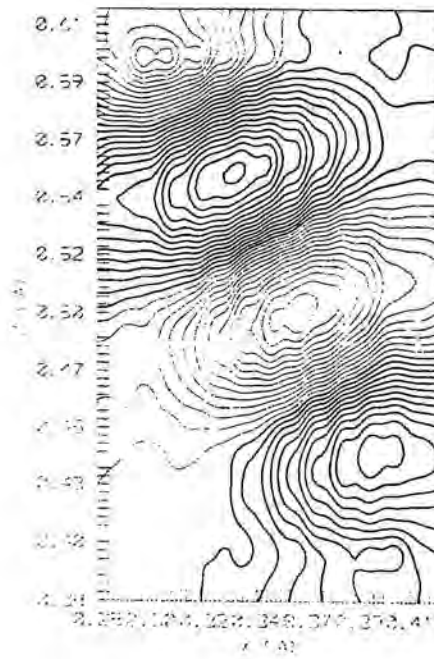
En la aproximación de «átomo partido» usada en la determinación de la estructura, presenta ciertas desventajas y es posible que en ciertos casos surgan algunas ambigüedades, si se compara con el modelo anarmónico. Como Bachmann y Schulz (1984) han demostrado, la introducción de posiciones extras en el afinamiento no necesariamente significa que hayan más sitios ocupados. El uso de elementos del tensor de mayor orden en la expresión del factor de estructura puede dar una descripción equivalente. La ventaja de una descripción en el modelo anarmónico es que se obtiene una convergencia en el afinamiento mejor que en el caso del modelo de «átomo partido». Aunque en nuestro caso los índices de acuerdo son ligeramente mejores en el modelo partido que con el modelo anarmónico para la temperatura de 300 K, como es posible observar en los índices de confiabilidad (Tablas 5.3 y 5.4) y de la aplicación del test de Hamilton para un $\alpha = 0.005$ (Hamilton, 1965). Sin embargo, el modelo de «átomo partido» presenta una correlación más alta entre los parámetros del modelo estructural que en el modelo anarmónico. Se encuentra que el módulo del coeficiente de correlación mayor en el «modelo partido» es entre el factor de ocupación del átomo Na1 y la coordenada z del átomo Na2 con un valor de 0.95; mientras que en el modelo anarmónico la correlación mayor se sitúa en 0.80 entre el parámetro de desplazamiento térmico U_{11} del átomo Na y el coeficiente del tensor de orden cuatro D(2222).

En las Tablas 5.5, 5.6 y 5.7, se muestran los cálculos realizados en la estructura, en lo que respecta a distancias y ángulos de enlace, en los modelos partido y anarmónico de cuarto orden, para las temperaturas de 300 (Tablas 5.5 y 5.6) y 423 K (modelo armónico en la Tabla 4.7). Sin embargo, se debe tener cuidado en la interpretación de los cálculos efectuados para las distancias y ángulos en los

modelos partido y anarmónico debido a que las coordenadas x , y , z no tienen una interpretación física simple. Esto último es posible de visualizarlo en la ecuación del factor de estructura (ver ecuación [5.10], Willis y Pryor, 1975), en dónde existen tres términos para \mathbf{X} , seis términos para β^* , diez términos para c^* , etc. para cada átomo de la celda unitaria. Sólo si el tercer y órdenes mayores del factor de temperatura son iguales a cero, entonces \mathbf{X} se refiere a las coordenadas fraccionales de la posición media del átomo y los β^* corresponde al factor de temperatura anisotrópico. Sin embargo, si comparamos las distancias y ángulos del octaedro CoO, y los aniones de PO, obtenidos mediante el afinamiento en los modelos de «átomo partido» y anarmónico de cuarto orden, con el afinamiento convencional, se puede concluir que las distancias de enlace Co-O, P-O y O-O, y los ángulos O-Co-O y O-P-O prácticamente no tienen diferencias para el caso de que la temperatura sea de 300 K, no así en las distancias Na-O, en dónde es posible de ver diferencias notables. En el caso de los afinamientos anarmónicos de cuarto orden para las temperaturas de 300 K y 423 K, se obtienen distancias y ángulos bastantes similares entre ambos.

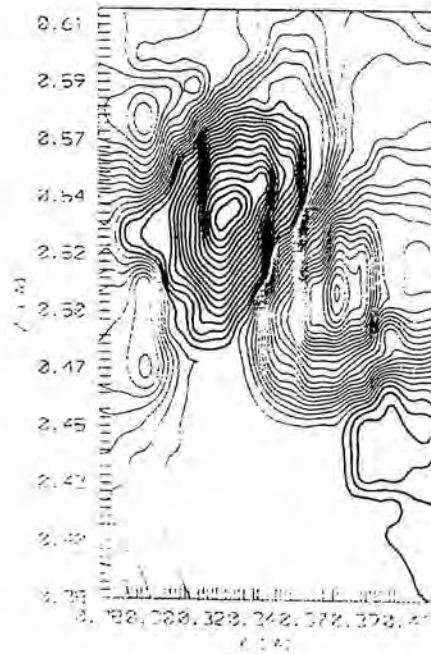
Mapas de diferencia de Fourier para una sección perpendicular a [001], en $z = 0.74$, alrededor de la posición del átomo de Na para los modelos armónico, anarmónico y partido son dados en las Figuras 5.3 a, 5.3 b y 5.3 c, respectivamente.

Modo diferencial de Fourier modelo
armónico para $T = 300$ K, $\gamma = 0.743$

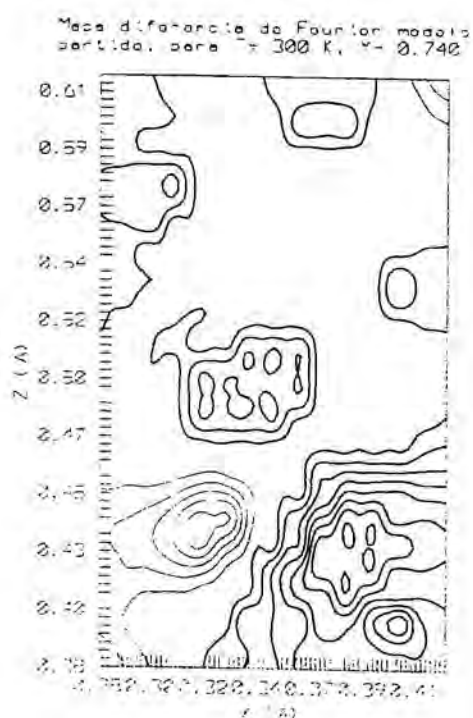


(a)

Modo diferencial de Fourier modelo
armónico para $T = 300$ K, $\gamma = 0.740$



(b)



(c)

Fig. 5.3 Mapas de diferencia de Fourier de los tres modelos para $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$ a 300 K. Líneas de contorno desde: a)-2.8 a 3.0 en intervalos de $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$; b)-0.6 a 0.6 en intervalos de $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$; c)-0.08 a 0.4 en intervalos de $0.04 \text{ e}/\text{\AA}^3$; para los modelos armónico, anarmónico y de átomo partido, respectivamente. El último modelo produce el mejor mapa de diferencia de Fourier. Contornos negativos son finos.

En los dos primeros modelos, la síntesis de $F_o - F_c$, en donde F_c está basado en afinamientos que considera el segundo (modelo de «átomo partido») y cuarto

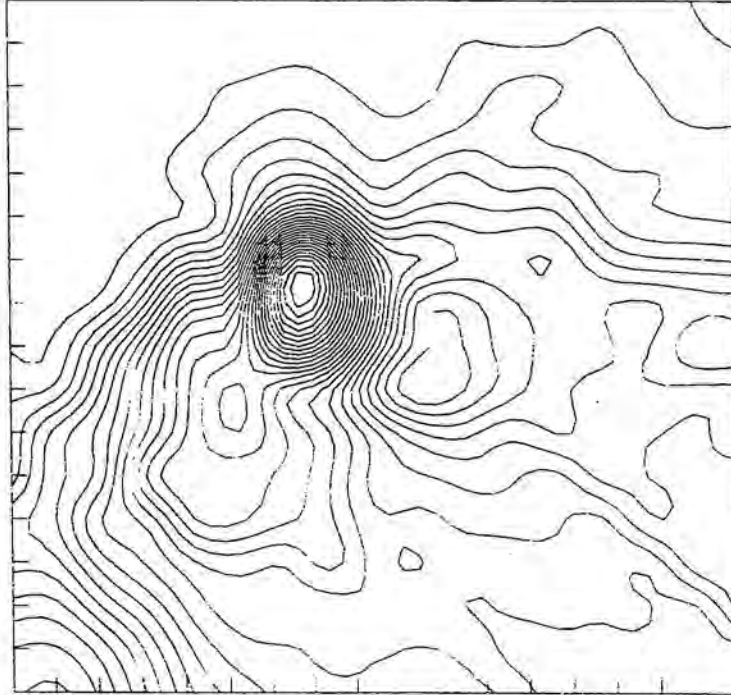
orden (modelo anarmónico), se puede observar densidades residuales alrededor de la posición del átomo de Na (figuras 5.3 a y b). La distancia entre los dos máximos de los picos es de aproximadamente de 0.6 \AA , como se puede observar en la figuras mencionadas. Como causas probables de esta densidad electrónica residual, pueden ser dos: la primera es que el átomo de Na presenta una alta anisotropía en las vibraciones térmicas. Esto es posible de visualizar, cuando se incluyen los parámetros térmicos anisotrópicos del átomo de Na en el proceso de afinamiento, lo que conduce una disminución bastante alta en los índices de confiabilidad. Si el afinamiento en el modelo armónico se realiza de forma que la vibración térmica en el átomo de Na sea isotrópica se obtienen los siguientes valores de los índices de confiabilidad: $R_w = 0.076$, $R = 0.066$ y $S = 7.3$; al considerar la vibración anisotrópica en el átomo de Na en los modelos armónico, anármonico de cuarto orden y partido a 300 K, se obtiene: $R_w = 0.033$, $R = 0.032$, $S = 3.2$, $R_w = 0.025$, $R = 0.024$, $S = 2.4$ y $R_w = 0.024$, $R = 0.023$ y $S = 2.3$, respectivamente. En la Fig. 5.3 c («modelo partido»), se puede observar que la diferencia en la densidad electrónica está a niveles casi del fondo en la posición que rodea al átomo de Na.

La segunda causa alternativa en la aparición de la densidad electrónica residual puede ser debido al desorden estático del átomo de Na, a lo cual nos referiremos nuevamente más adelante.

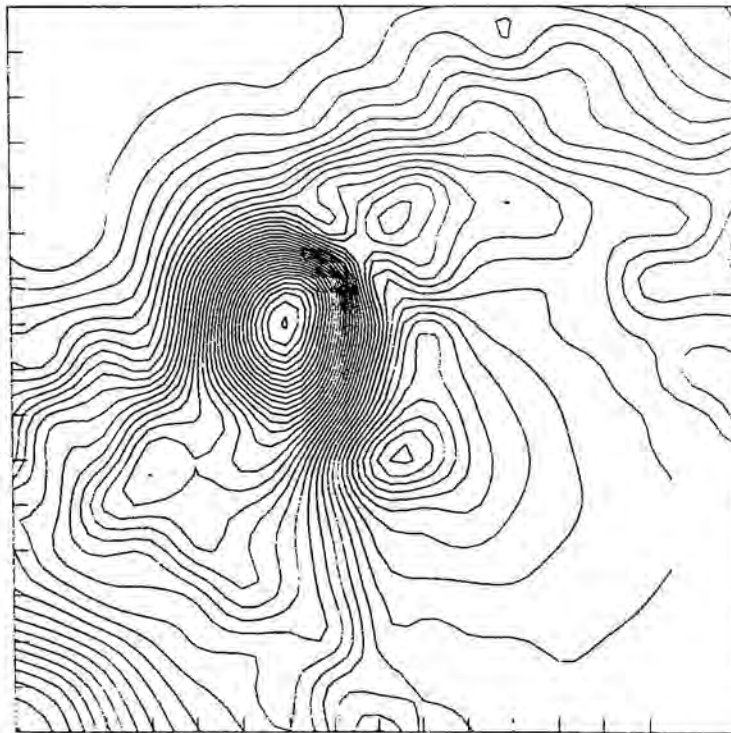
Secciones de los mapas de PDF, que son perpendiculares a la dirección [001], con z entre 0.346 y 0.576; cuyos límites (plano xy) pasan por la posición media del átomo de Na, en los modelos anarmónicos a las temperaturas de 300 K y 423 K, respectivamente, se muestran en las Figuras 5.4 a, 5.4 b, 5.4 c, 5.4 d, 5.4 e, 5.4 f y 5.4 g. Los mapas son obtenidos desde los factores de temperatura anarmónicos de

cuarto orden en la expansión de Gram-Charlier.

PDF ATOMO DE NA (T= 322 K, Z= 0.576)

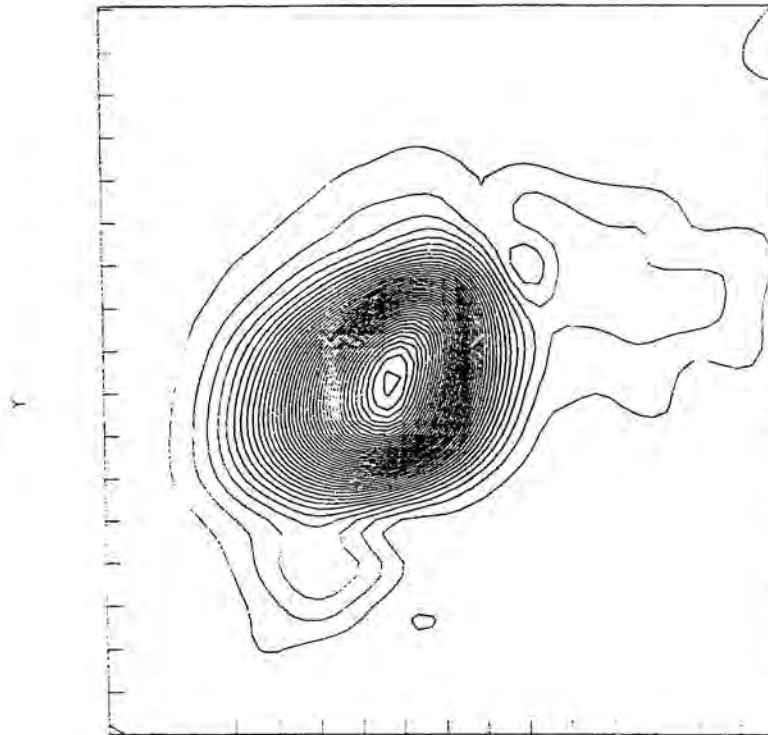


PDF ATOMO DE NA (T= 423 K, Z= 0.577)

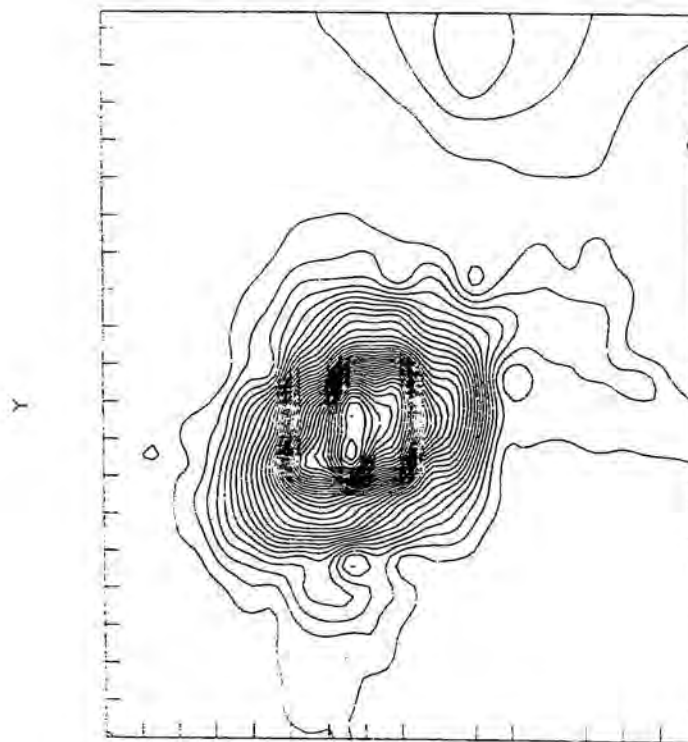


(a)^x

PDF ATOMO DE NA (T= 300 K, Z= 0.538)



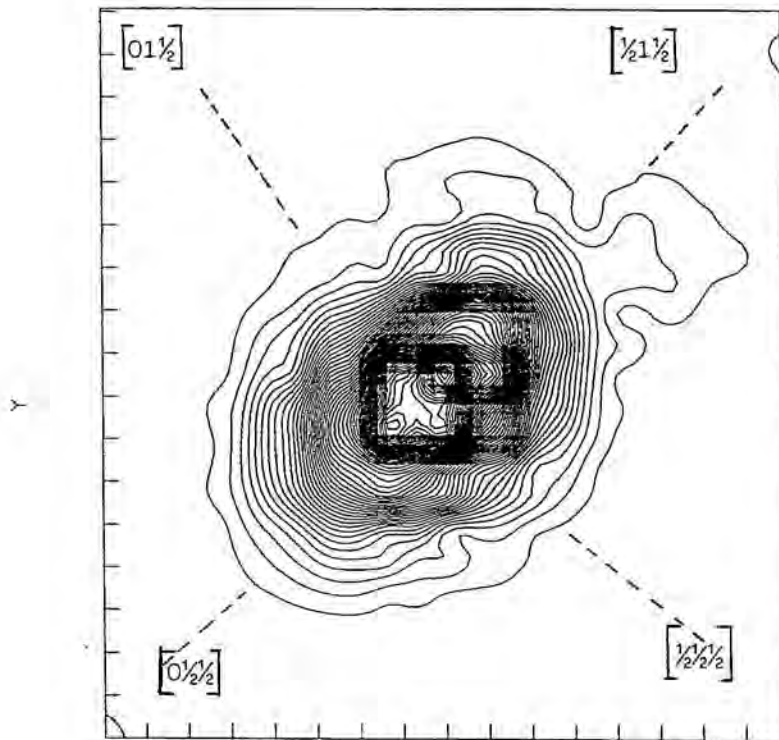
PDF ATOMO DE NA (T= 423 K, Z= 0.538)



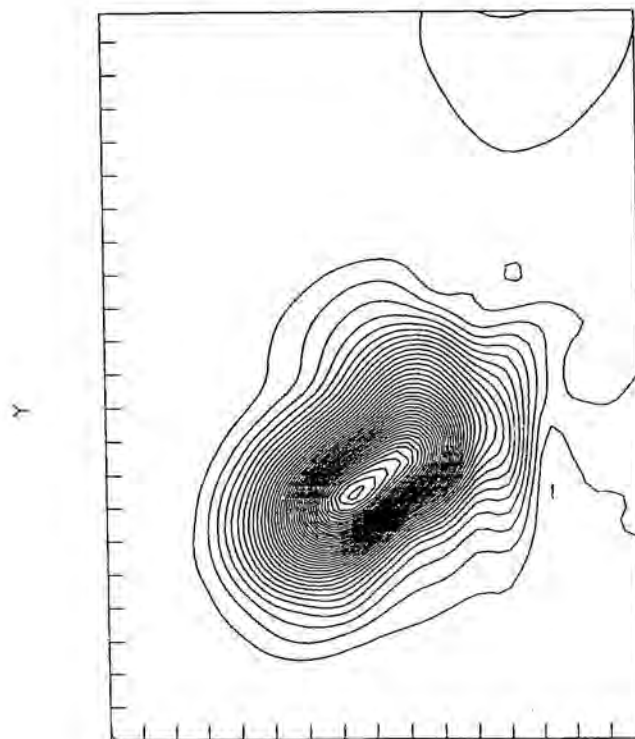
x

(b)

PDF ATOMO DE NA (T= 300 K, Z= 0.500)

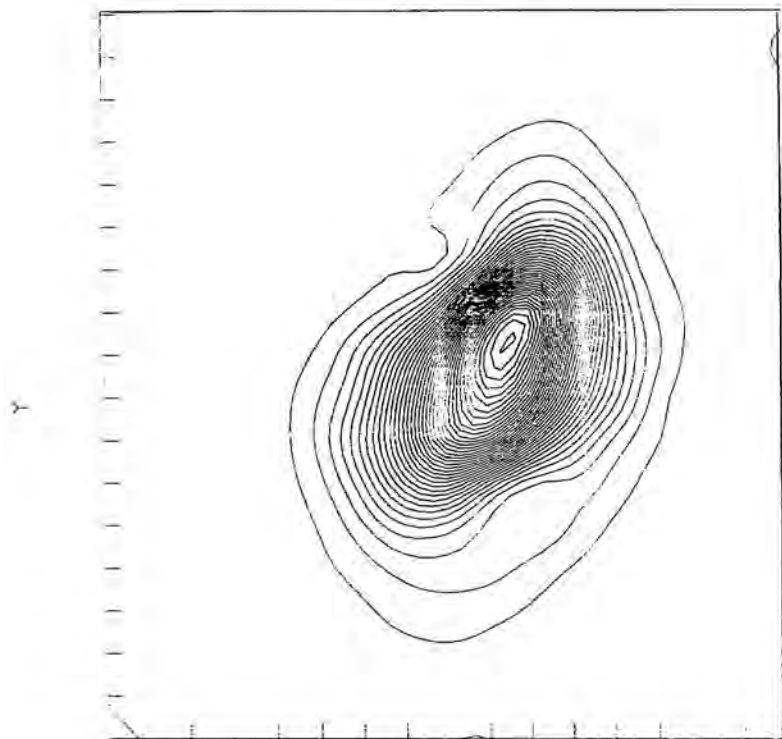
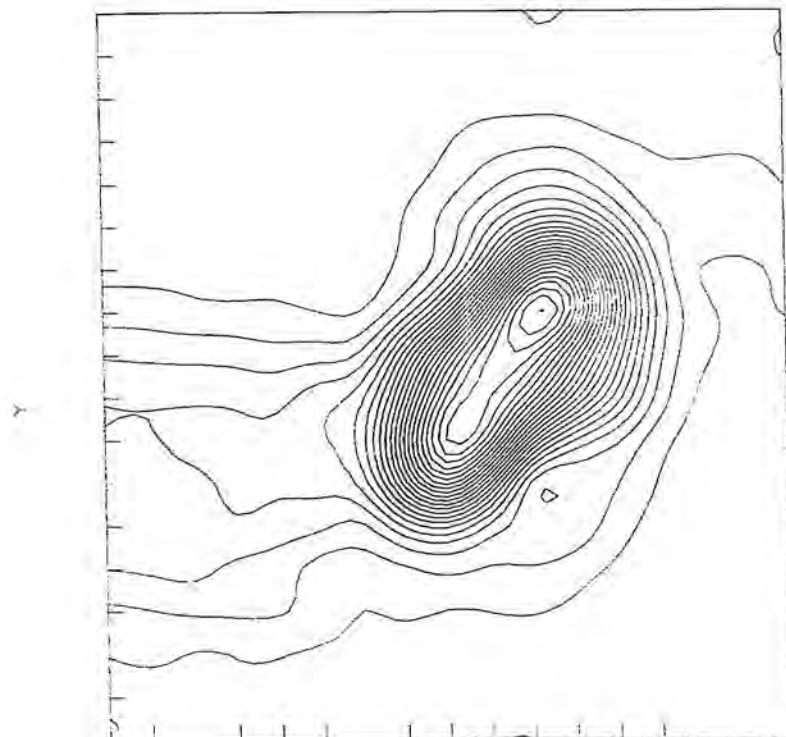


PDF ATOMO DE NA (T= 423 K, Z= 0.500)

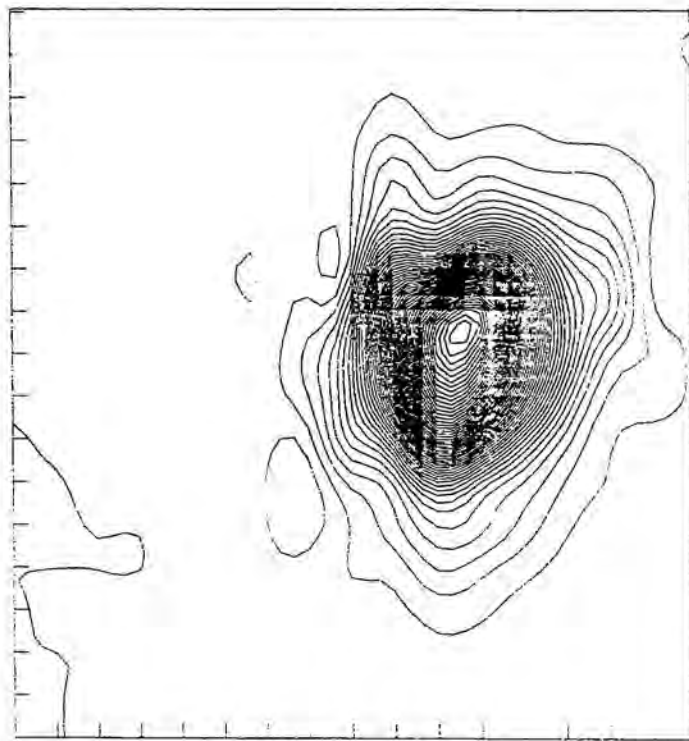


X

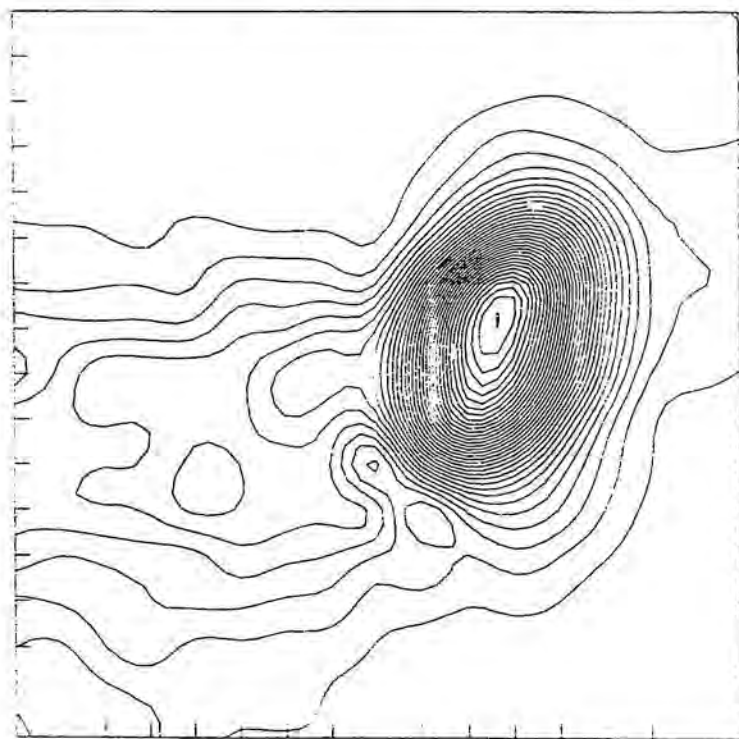
(c)

PDF ATOMO DE NA ($T = 300$ K, $Z = 0.462$)PDF ATOMO DE NA ($T = 423$ K, $Z = 0.461$) x
(d)

PDF ATOMO DE NA (T= 300 K, Z= 0.423)

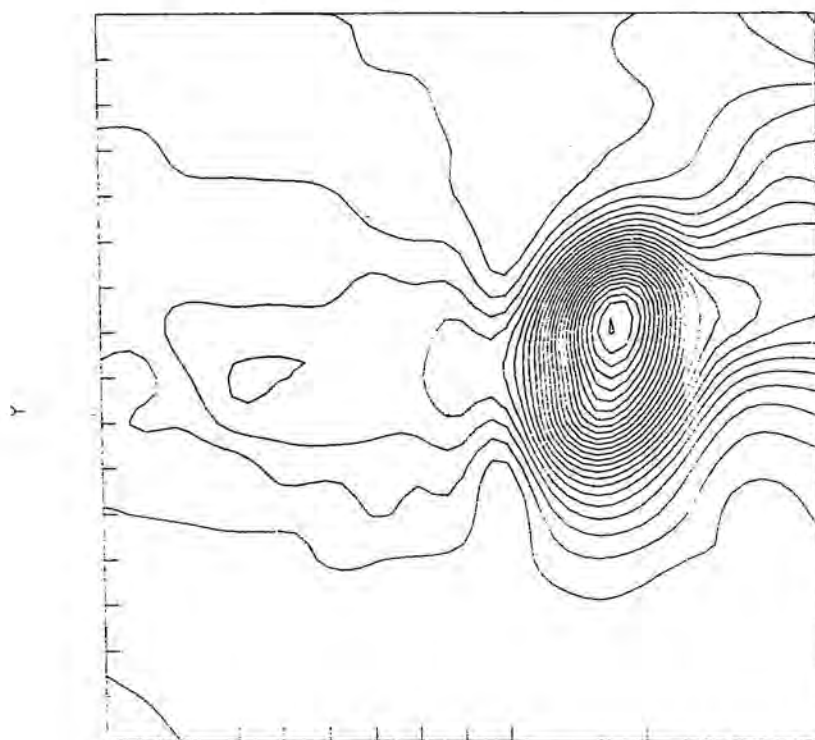


PDF ATOMO DE NA (T= 423 K, Z= 0.423)

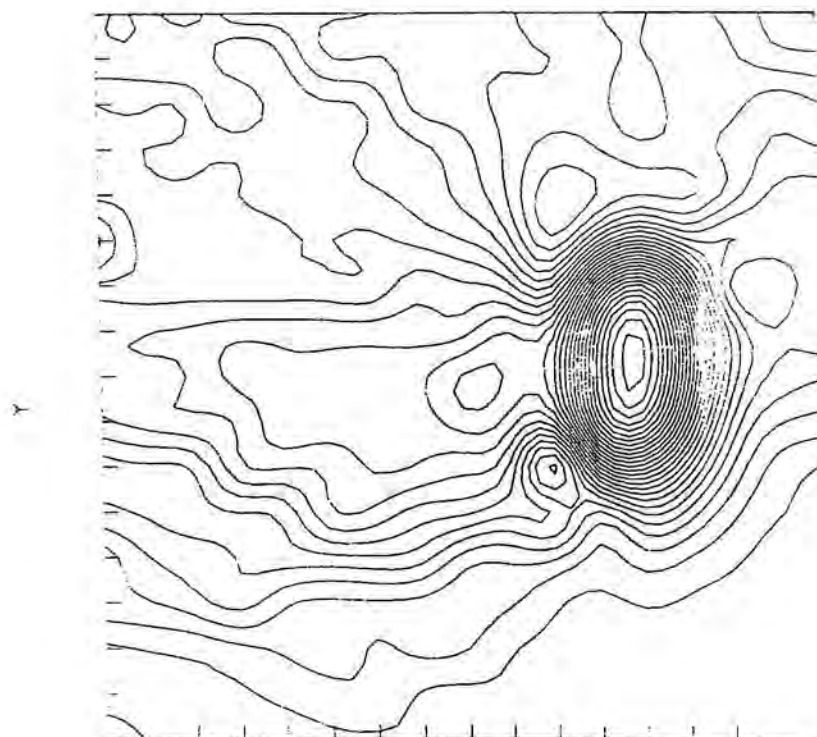


x
(e)

PDF ATOMO DE NA (T= 300 K, Z= 0.334)



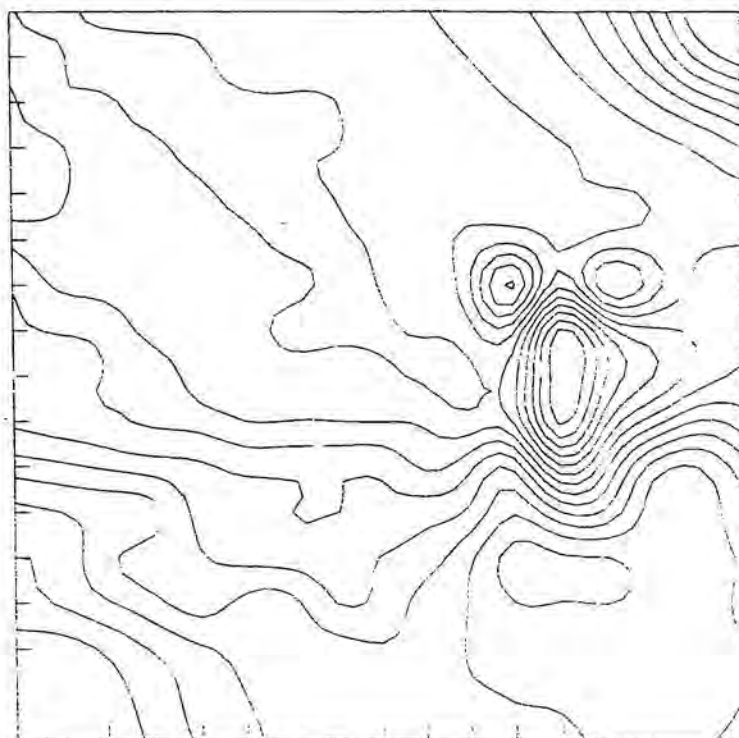
PDF ATOMO DE NA (T= 423 K, Z= 0.385)



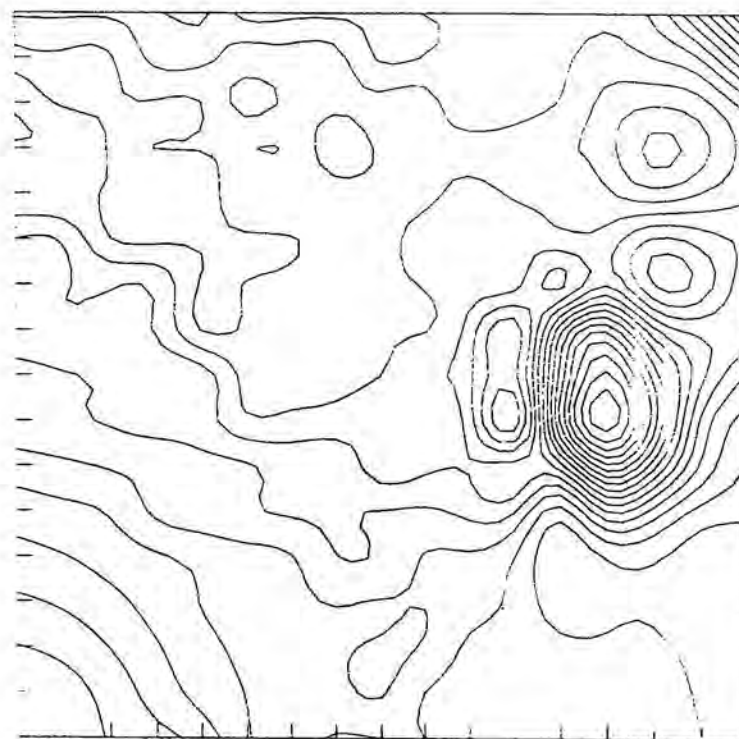
x

(f)

PDF ATOMO DE NA (T= 300 K, Z= 0.346)



PDF ATOMO DE NA (T= 423 K, Z= 0.346)



x

(g)

Fig 5.4 Mapas de densidad de probabilidad en el plano xy, cuyos límites son: $0.214 < x < 0.459$, $0.632 < y < 0.852$ para 300 K; $0.230 < x < 0.475$, $0.632 < y < 0.852$ para 423 K. Líneas de contorno e intervalo (multiplicadas por 10): a) 1 a 148, 4 e/Å³; 1 a 376, 8 e/Å³; b) 1 a 1768, 34 e/Å³; 1 a 1845, 45 e/Å³; c) 1 a 3050, 50 e/Å³; 1 a 2084, 50 e/Å³; d) 1 a 2250, 50 e/Å³; 1 a 1344, 42 e/Å³; e) 1 a 1425, 25 e/Å³; 1 a 1140, 30 e/Å³; f) 1 a 300, 10 e/Å³; 1 a 340, 10 e/Å³; g) 1 a 11, 0.5 e/Å³; 1 a 18, 1 e/Å³.

No hacemos mención a los mapas de la función PDF en el «modelo partido», porque los dos máximos separados que se pueden observar en los mapas de densidad electrónica a la temperatura de 300 K, a los cuales hemos asignado al átomo de Na, dividiéndolo en dos, Na1 y Na2, con factores de ocupación 0.53 y 0.47 respectivamente (Figuras 5.3 a y b) desaparecen cuando la temperatura es de 423 K.

La disminución en los factores de confiabilidad cuando el afinamiento se realiza con los factores de temperatura armónico y anarmónico de cuarto orden (Tablas 5.2 y 5.3), indican la presencia de efectos anarmónicos. Esto también se puede corroborar mediante el test de Hamilton para $\alpha = 0.005$. Sin embargo, la interpretación directa de los coeficientes de los factores de temperatura es complicada, por tal razón, los coeficientes los usaremos en el cálculo de mapas de densidad de probabilidad.

En las Figuras 5.4, es posible observar la evolución del átomo de Na a medida que se desplaza en Z, para las temperaturas de 300 K y 423 K. Se puede observar que el máximo de las PDF en las distintas secciones de Z constante, se va desplazando, de forma que sigue una trayectoria curvada en el espacio, que indicaría

el principal camino de desplazamiento "observable" del átomo de Na.

En la Figura 5.5 se muestra un mapa de la densidad de probabilidad conjunta, en el plano xy , $Z = 0.5$ a la temperatura de 300 K. Se elige $Z = 0.5$ porque es una posición intermedia para los átomos Na1 ($Z = 0.546$) y Na2 ($Z = 0.486$). En este mapa, se puede observar la presencia de dos máximos de picos, que no son posibles de visualizar en los mapas de la función PDF, como consecuencia de la superposición de las funciones PDF de cada uno de los dos máximos; excepto en el mapa que se encuentra en $Z = 0.5$ (Fig. 5.4 c, 300 K), en donde probablemente existan dos máximos. Las cruces en el mapa de la función JPDF corresponden a las coordenadas afinadas de las dos posiciones asignadas al átomo de Na en el modelo de «átomo partido».

JOIN PDF DE NA(1) Y NA(2) (T= 300 K, Z= 0.5)

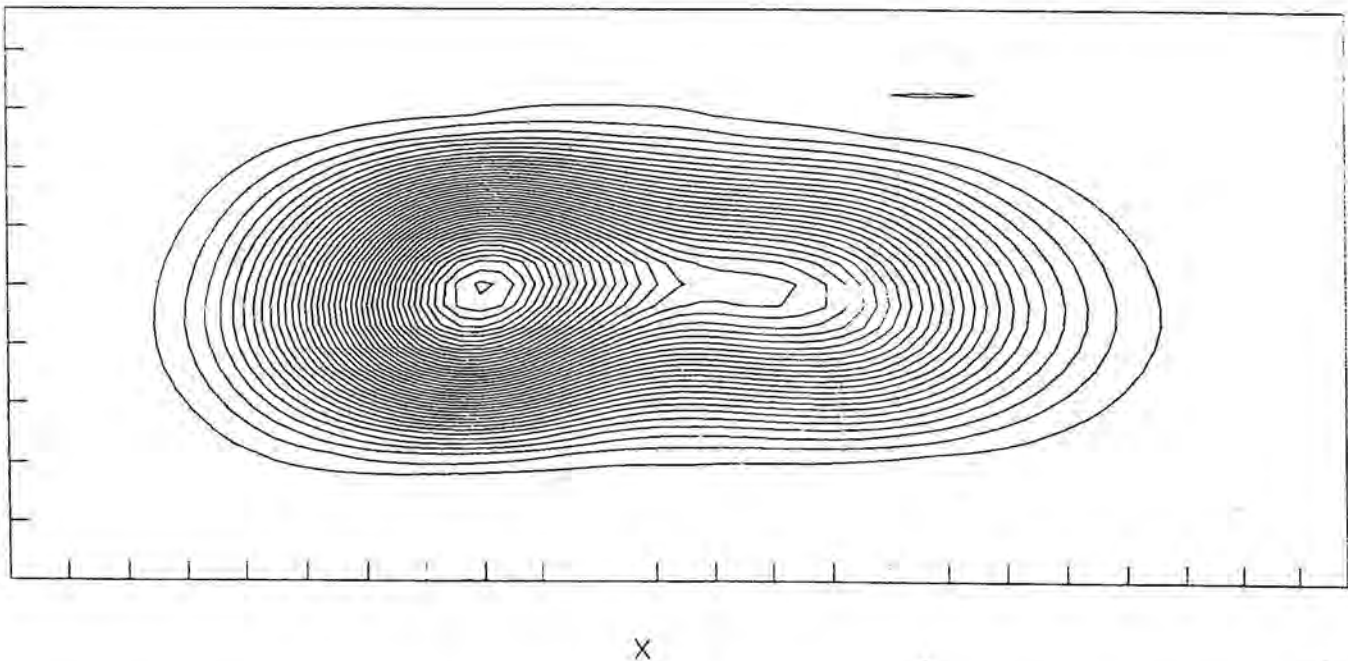
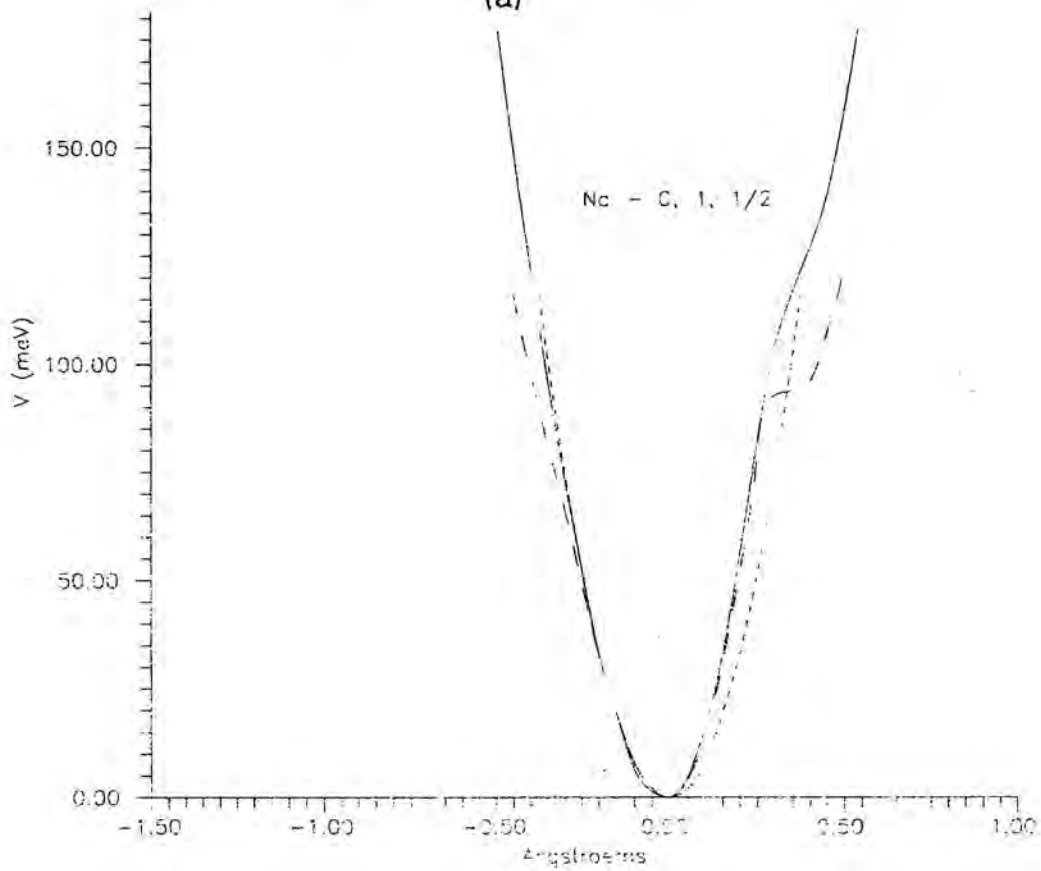
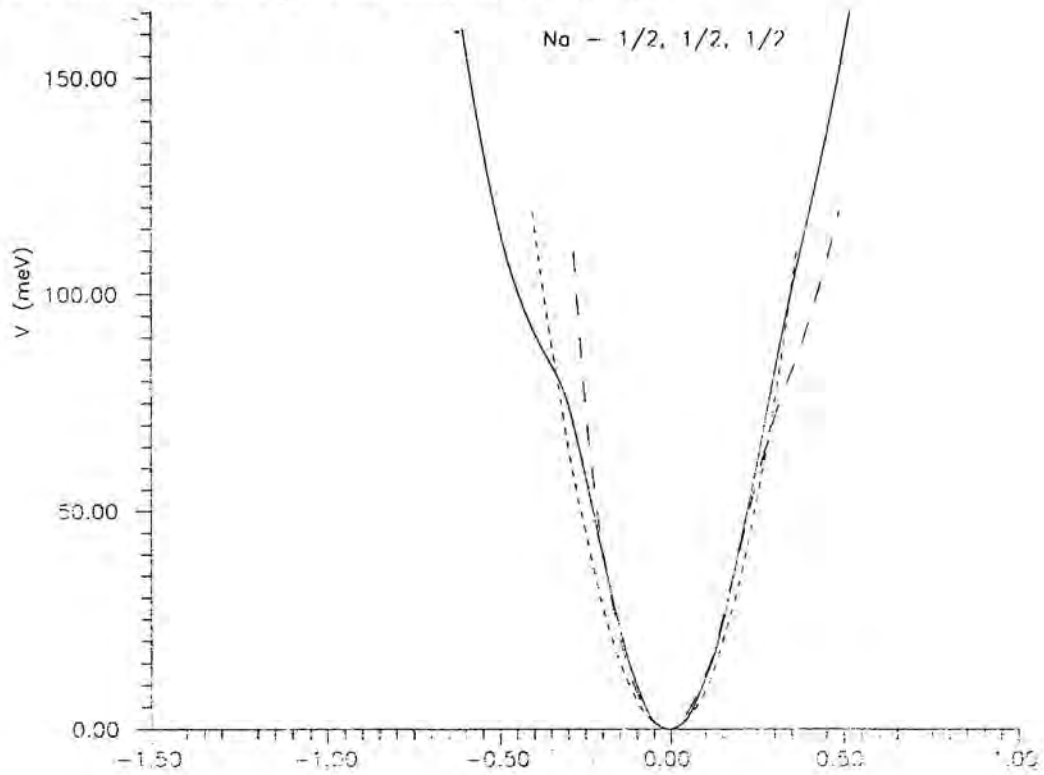


Fig. 5.5 Mapa de la función unión densidad de probabilidad (JPDF). Líneas de contorno e intervalo (multiplicado por 10): 1 a 3378, 75 e/Å³.

En la Fig. 5.4 c, se muestran dos secciones de mapas de la función PDF que representan al átomo de Na, para $Z = 0.5$ y temperaturas de 300 K y 423 K. En el mapa con temperatura de 300 K, se señalan direcciones que corresponden aproximadamente a los centros de inversión más cercanos al átomo de Na. Si se compara éste mapa, con el mapa a 423 K ($Z = 0.5$), se puede establecer que existen ciertas diferencias entre ellos, siendo las más destacables las que se producen en las direcciones que hemos mencionado. Se puede observar en el mapa de 423 K un estrechamiento de la PDF en las direcciones $\langle 0,0.5,0.5 \rangle$ y $\langle 0.5,1,0.5 \rangle$; y ensanchamiento en las direcciones $\langle 0,1,0.5 \rangle$ y $\langle 0.5,0.5,0.5 \rangle$, si se consideran los contornos más externos de la sección.

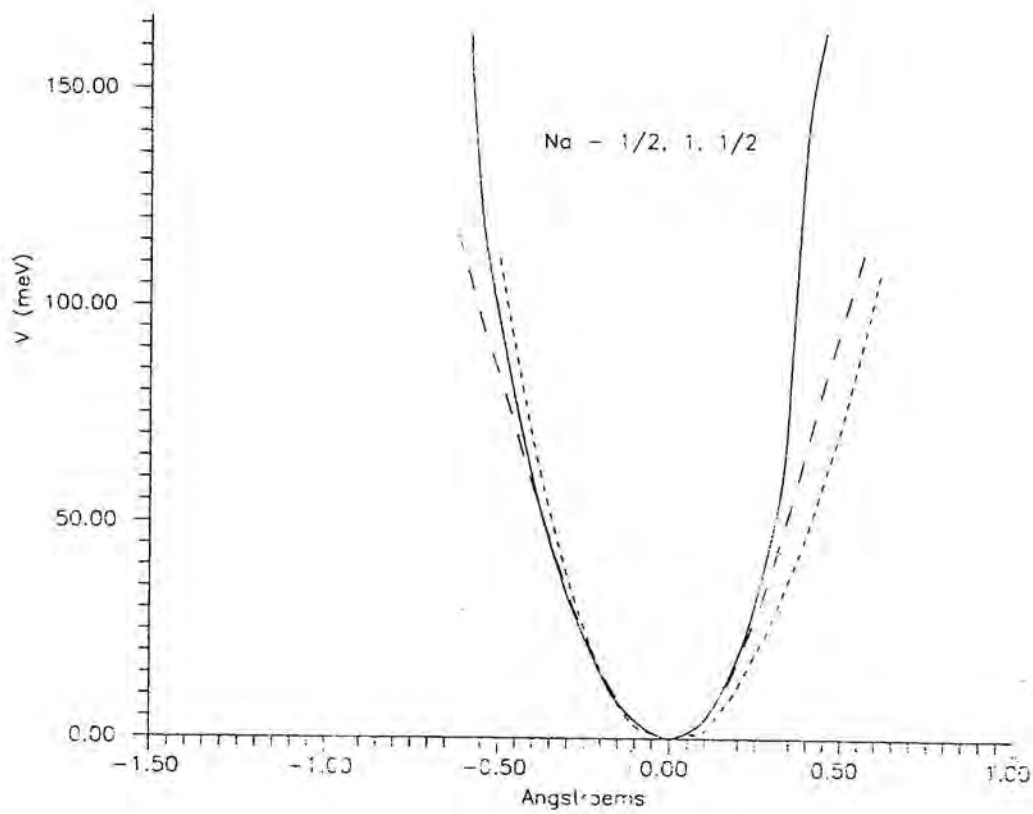
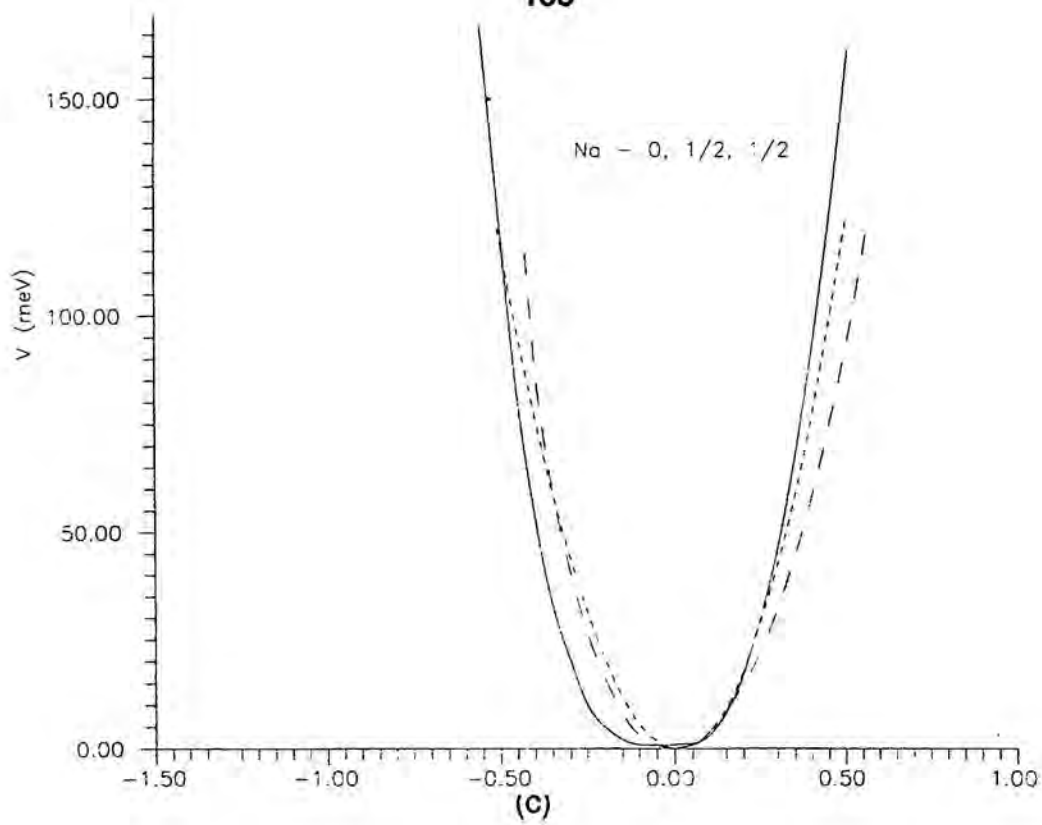
Los mapas de la función densidad de probabilidad, pueden ser usados para el cálculo del potencial de una partícula (Zucker y Schulz, 1982). La Fig. 5.6 a, 5.6 b, 5.6 c, 5.6 d, 5.6 e, 5.6 f y 5.6 g muestran el potencial para las dos temperaturas de 300 K y 423 K en las direcciones discutidas anteriormente y que se encuentran indicadas en el diagrama de la Fig. 5.4 c, es decir, en dirección que va desde la posición del átomo de Na a los centros de inversión más cercanos. Se incluye además, el cálculo del potencial desde el átomo de Na al átomo Na trasladado en la dirección Z. Estas direcciones son las de mayor proximidad entre Na, y por lo tanto, serían en principio, próximas a los caminos de conducción iónica. Sin embargo, la PDF ya nos ha mostrado que el camino de máxima probabilidad es curvilíneo (cosa habitual, dada la baja simetría del compuesto). No existe una posibilidad sencilla de representar el potencial a lo largo de una trayectoria curvilínea y por dicha razón se ha optado por representarlo en trayectorias rectas, aún sabiendo que no mostrarán el camino de potencial mínimo. También, se determinó el potencial desde la JPDF,

lo que fue realizado sólo para la temperatura de 300K.



(b)

188



(d)

189

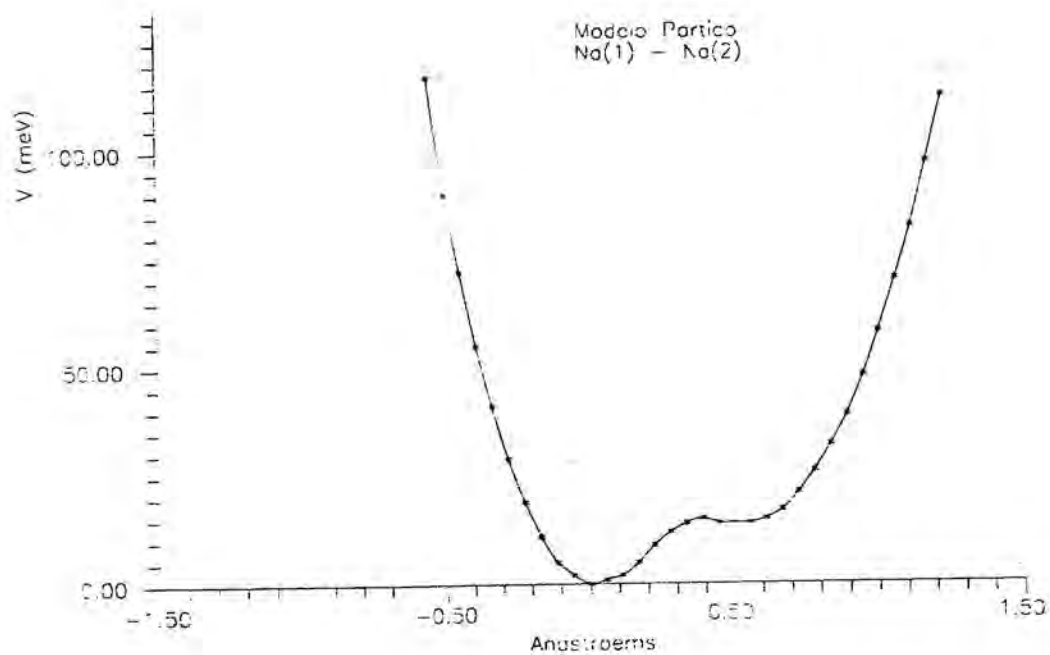
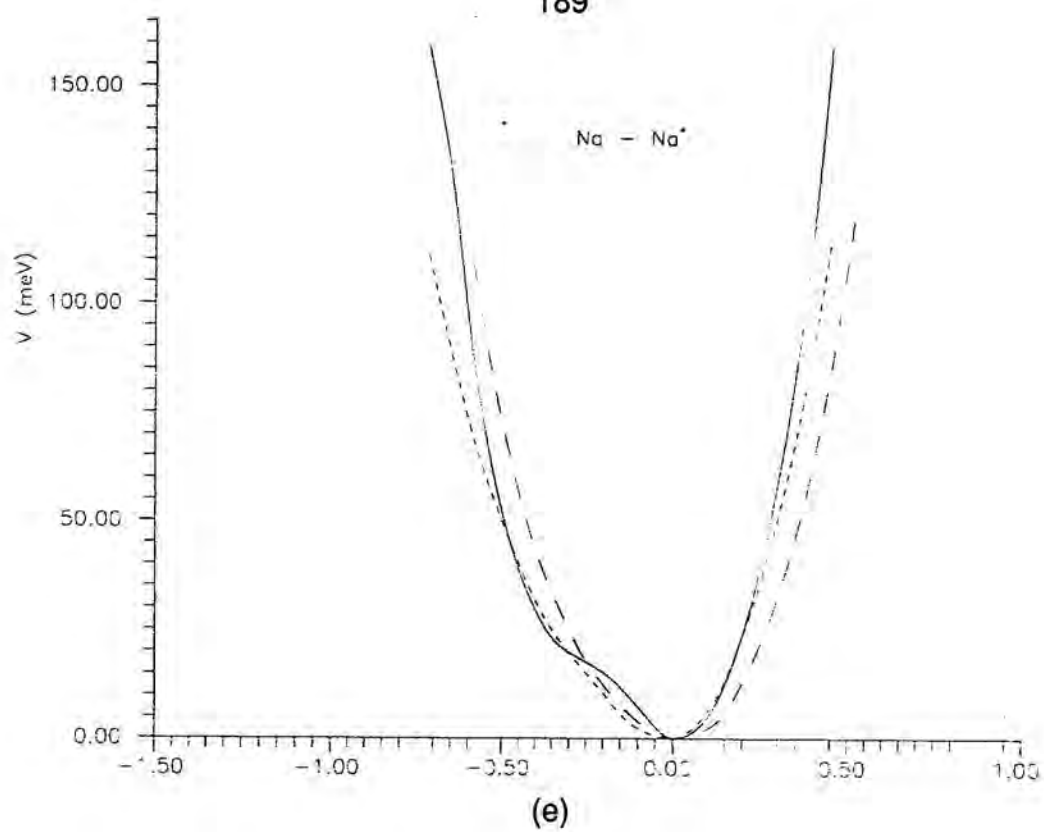


Fig. 5.6 Potencial de una partícula del átomo de Na en las direcciones que se especifican en el gráfico. Solo las partes significativas del potencial se dibujan. Línea continua, modelo anarmónico con $T = 423$ K, línea discontinua de trazo menor modelo anarmónico con $T = 300$ K y de trazo mayor es para el modelo partido con $T = 300$ K.

En estas figuras solo se muestran las partes significativas de los potenciales. Los niveles de significancia del potencial se determinaron desde la estadística de Boltzmann, es decir, se asume que el cristal está formado de un conjunto de osciladores independientes. Estos niveles de energía se eligen de modo que el 99% de los átomos tengan una energía por debajo de este nivel. Si la temperatura se incrementa, los niveles significativos también aumentan. Todos los potenciales calculados han sido normalizados al máximo valor de la función PDF.

Haremos referencia a la Figura 5.6 a, en donde se muestran el potencial para los modelos anarmónicos y partido para las temperaturas de 300 K y 423 K, en la dirección que va desde Na a $[1/2, 1/2, 1/2]$. En esta figura se puede observar que las curva del potencial para 423 K es más inclinada hacia la dirección de $[1/2, 1/2, 1/2]$ que las curvas del potencial a 300 K en los modelos anarmónico y partido. En la dirección contraria (hacia Na), la curva del potencial a mayor temperatura muestra dos zonas, una bastante inclinada (hasta un potencial de 0.80 eV aproximadamente) y una segunda, en donde se ensancha más que las otras curvas de menor temperatura y su inclinación disminuye. En las otras Figuras, también se puede observar una dependencia de la temperatura de las curvas de potencial, aunque algunas presentan comportamientos diferentes al de la Figura 5.6 a (no se considera la Fig. 5.6 f).

En la Fig. 5.6 f, se muestra el potencial obtenido desde la función densidad de probabilidad conjunta para el «modelo partido», para la temperatura de 300 K. El pseudo potencial se determinó en la dirección Na1 a Na2. En ella se pueden apreciar un máximo entre dos mínimos separados por una distancia aproximada de 0.6 \AA en eje x, y en la escala del potencial por 0.10 meV. El máximo tiene un valor de potencial aproximado de 15 meV.

5.8 Conclusiones

Como conclusiones de esta parte del trabajo, podemos decir que al interpretar las densidades de probabilidad a través del potencial de una partícula, podemos concluir que la estructura de $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, es una estructura con desorden estático no resuelto descrito erróneamente por los factores de temperatura anarmónicos. Este tipo de desorden ocurre cuando un átomo ocupa diferentes posiciones de equilibrio en una u otra celda unitaria, por lo que las de curvas de potencial dependen de la temperatura. En estructuras desordenadas lo que se obtiene es un pseudo-potencial, que se caracteriza por ser más ancho que el promedio del potencial real, es decir, el pseudo-potencial no representa el promedio de la energía de los iones, su forma y su dependencia de la temperatura es diferente para el caso en que las posiciones puedan ser resueltas por los factores de temperaturas anarmónicos (o en un mapa de la función PDF), o el caso en que las posiciones están muy cerca comparadas con las vibraciones térmicas que produce en el mapa de la PDF un solo máximo. Por el contrario, si el potencial fuese «casi independiente» de la temperatura, entonces el desorden se debe a las vibraciones térmicas y la estructura tiene un desorden dinámico (Bachmann y Schulz, 1984).

Las vibraciones térmicas del átomo de Na para el afinamiento armónico a 300 K y 423 K, comparadas con las obtenidas en el afinamiento anarmónico para las mismas temperaturas son un poco distintos, esto se debe a la incorporación de los tensores de tercer y cuarto orden en el factor de temperatura en el afinamiento anarmónico, lo que no da como resultado el desplazamiento cuadrático medio. El desplazamiento cuadrático medio, m.s.d., ($\langle u^2 \rangle$ en Å²), promediado sobre los tres ejes principales de los elipsoides térmicos son: 0.0559 Å² y 0.0681 Å² para el afinamiento armónico con temperaturas de 300 K y 423 K respectivamente; y 0.0449 Å², 0.0509 Å² para el afinamiento anarmónico de cuarto orden con la expansión de Gram-Charlier para los factores de temperatura, y temperaturas de 300 K y 423 K respectivamente. La dirección de las mayores desviaciones del m.s.d. en el átomo de Na para 300 K y 423 K en el modelo armónico son: 0.1382 Å² formando ángulos de 122.7°, 125.0° y 33.0° con a, b y c respectivamente; 0.1697 Å² formando ángulos de 122.8°, 125.2° y 33.4° con a, b, y c, respectivamente. Estas desviaciones del m.s.d. son las de mayor valor si se comparan con el resto de los átomos de la estructura (el átomo de H no es considerado).

A partir de los mapas densidad de probabilidad proyectados en la dirección [001], plano xy, se puede decir que la evolución del átomo de Na a lo largo de la dirección Z, tiene una forma curvilínea en su desplazamiento, constituyendo además la probable dirección de conducción iónica. Esto puede ser de esa manera porque en la dirección c se encuentra una cavidad de forma de «túnel» por donde los átomos de Na podrían desplazarse de una manera más libre, es decir, sin encontrarse con los otros átomos que dificultarían su desplazamiento. Los mapas de la función PDF son obtenidos en casi en su totalidad (excepto los mapas para Z = 0.576 y 0.346 para

las dos temperaturas) con un grado de confiabilidad menor que 0.5% en la dirección c. El grado de confiabilidad de los mapas de densidades de probabilidad se determina mediante el cociente entre los máximos valores obtenidos de la densidad de probabilidad negativa y densidad de probabilidad positiva (Schulz, Perenthaler y Zucker, 1982). Por lo tanto, es posible entonces establecer en forma aproximada una relación entre la conducción iónica y las vibraciones térmicas anarmónicas (Schulz y Thiemann, 1979).

Si se interpreta el mecanismo de conducción iónica del átomo de Na paralelo al eje c como un salto sobre el potencial de barrera, entonces la conductividad debe cumplir con la ley de Arrhenius y la energía de activación debe ser del orden de 0.40 eV (Byrappa, Gopalakrishna y Galí, 1989). Este potencial de barrera es posible de calcular en forma experimental si se determinan los potenciales de dos iones vecinos de Na y luego, en la región donde se superponen los potenciales se hace una interpolación. Para su comprobación, necesitamos más mediciones del cristal a temperaturas mayores, lo que en este momento estamos realizando.

REFERENCIAS

- Bachmann, R. y Schulz, H., (1984). Anharmonic Potentials and Pseudo Potentials in Ordered and Disordered Crystals. *Acta Cryst.* **A40**, 668-675.
- Bates, J., Wang, J. y Dudney, N., (1982). Solid electrolytes: The β aluminae. *Physics To-day*, July, 46.
- Becker, P. J. y Coppens, P., (1974). Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. I. General Formalisms for Primary and Secondary Extinction and Their Application to Spherical Crystals. *Acta Cryst.* **A30**, 129-147.
- Becker, P. J. y Coppens, P. (1974). Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. II. Refinement of Extinction In Spherical Crystals of SrF₂ and LiF.
- Becker, P. J. y Coppens, P., (1975). Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. III. Non-Spherical Crystals and Anisotropy of Extinction. *Acta Cryst.* **A31**, 417.
- Byrappa, K., Gopalakrishna, G. S. y Galí, S., (1989). *Indian J. Phys.* **63A** (4), 321-325.
- Chandra, S., (1981). *Superionic Conductors, Principles and Applications*. North Holland Publish. Co., Amsterdam, New York, Oxford.
- Dell, R. M., (1976). The application of Solid State Ionics to Batteries in Electrode Processes in Solid State Ionics. Ed. M. Kleitz y J. Dupuy, D. Reidel Publish. Co., Dordrecht, Pp. 387-410.
- Edgeworth, F. Y., (1905). *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 20, 36.
- Finger, L. W. y Prince, E., (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 489-491.

- Finger, L. W. y Prince, E., (1975). A system of Fortran IV Computer Program for Crystal Structure Computations. Natl Bur. Stand. Tech. Note N° 854.
- Geller, S., (1977). Solid Electrolytes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Hamilton, W. C. y Coppens, P., (1970). Anisotropic Extinction Corrections in the Zachariasen Approximation. Acta Cryst., **A26**, 71.
- Hamilton, W. C., (1965). Acta cryst., **18**, 502-510.
- Johnson, C. K., (1969). Addition of Higher Cumulants to the Crystallographic Structure-Factor Equation: A Generalized Treatment for Thermal-Motion Effects. Acta Cryst. **A25**, 187-194.
- Johnson, C. K., (1970). In Thermal Neutron Diffraction (Ed. B. T. M. Willis) Oxford University Press, Oxford.
- Johnson, C. K. y Levy, H. A., (1974). International Tables for X-Ray Crystallography. Vol IV. Birmingham: Kynoch Press.
- Johnson, C. K., (1980). Computing in Crystallography. Eds. Diamond, R., Ramaseshan, S. y Venkatesan, K. Indian Academy of Science, Bangalore.
- Kendall, M. G. y Stuart, A., (1977). The Advanced Theory of Statistics Vol. I (4. Ed.) Griffin, London.
- Mahan, G. y Roth, W., (1979). Superionics Conductors, Plenum Press, New York, London.
- Rice, M. J. y Roth, W. L. (1972) Ionic transport in superionic conductors: a theoretical model. J. Solid State Chem, **4**, 294.
- Seiyama, T., Fueki, Y., Shiokawa, J. y Suzuki, S. (1983) Chemical Sensors. Kodansha Ltd., Tokyo y Elsevier Oxford, New York, Tokyo.
- Stewart, J. M., Kruger, G. J., Ammon, H. L., Dickinson, C. y Hall, S. The X-Ray

System. Version of June 1972. Tech. Rep. Tr-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

- Stenkamp, R. E. y Jensen, L. H. (1984). **A40**, 251-254. Resolution Revisited: Limit of detail in Electron density maps.
- Takahashi, T. y Kosawa, A., (1980). Applications of Solids Electrolytes. J.E.C. Press Inc. Cleveland, Ohio.
- Van Gool, W., (1973). Fast Ion Transport in Solids. North Holland, Amsterdam, London.
- Vincent, C. A., Bonino, F., Lazzari, M. y Scrosati, B., (1984). Modern Batteries. Edward Arnold Publishers Ltd., London.
- Walsöe de Reca, N. E., (1982). Characteristics y Applications of Solid Electrolytes. Micrographies of the National Academy of Exact and Natural Sciences of Buenos Aires. Vol 2, 149.
- Walsöe de Reca, N. E. y Franco, J.I., (1992). Crystallographic Aspects of Solid Electrolytes. Crystallography Reviews, Volume 2, Number 5, CCRVEN 2(5), 239-328.
- Willis, B. T. M. y Pryor, A. W., (1975). Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge Univ. Press.
- Zachariasen, W. H., (1967). A General Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. Acta Cryst. **23**, 558 -564.
- Zucker, U. H., Perenthaler, E., Kuhs, W. F., Bachmann, R. y Schulz, H., (1983). J. PROMETHEUS. A program system for investigation of anharmonic thermal vibrations in crystals. J. Appl. Cryst. **16**, 358.
- Zucker, U. H. y Schulz, H., (1982). Statistical Approaches for the Treatment of

Anharmonic in Crystals. I. A Comparison of the Most Frequently Used Formalisms of Anharmonic Thermal Vibrations. *Acta Cryst.*, **A38**, 563-568.

CAPITULO 6. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE EXPANSION TERMICA DE LA COMPOSICION $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$.

6.1 INTRODUCCION

Mediciones a altas temperaturas fueron realizadas en una muestra de polvo del compuesto $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, en un difractómetro que tiene las mismas características de un difractómetro de polvo normal (rendijas intercambiables, barrido continuo o a pasos, etc.), pero equipado con una «Cámara de Temperatura», de diámetro 170 mm y ventanas de Be, que permite aumentar la temperatura de la muestra de polvo hasta 1600 °C, en atmósfera controlada. La muestra de polvo fue medida a temperatura ambiente, luego calentada en forma eléctrica sobre una lámina de Pt, a la temperatura de 200 °C, en el aire. La estabilidad de la temperatura para el rango total es del 1%. La lámina de Pt posee un largo de 100 mm, la que es en su totalidad calentada. Para asegurarnos de la homogeneidad en la temperatura, sólo cubrimos un área circular aproximada de 0.8 mm de diámetro, con una pequeña cantidad de muestra la que ubicamos en el centro de la lámina. Las mediciones de la temperatura fueron realizadas con un «Termopar». El barrido fue realizado en el modo de discontinuo, con un tamaño de paso 0.05 ° en 2θ y con un tiempo de medida de 3 s, radiación Cu [$\lambda(\text{K}\alpha)=1.5418 \text{ \AA}$] y monocromador de grafito en el haz secundario.

En lo que sigue, realizaremos una descripción de un programa computacional que hemos realizado, el cual, nos permitió calcular los coeficientes de expansión térmica y sus resultados.

6.2 Programa de Expansión.

Escrito en FORTRAN77, calcula los «Coeficientes de Expansión Térmica» a partir de las posiciones de los máximos de difracción de polvos, obtenidos a dos

temperaturas diferentes.

Los máximos de difracción han de estar correctamente indexados, siendo su número dependiente de la simetría cristalina de la muestra:

- Cúbico: un pico como mínimo, más de tres recomendable.
- Tetragonal y Hexagonal: dos y seis respectivamente.
- Rómbico: tres y nueve.
- Monoclínico: cuatro y doce.
- Triclínico: seis y dieciocho.

El problema principal en la determinación de los coeficientes de expansión, α_{lin} , es su valor extremadamente pequeño (del orden de 10^{-6} ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$), que obliga a realizar un análisis exacto de los errores.

Los errores en los α_{lin} dependen en último término, de los errores en la determinación de la posición del pico de difracción, pero su estimación correcta depende del procedimiento de cálculo empleado (método de mínimos cuadrados). A continuación abordaremos separadamente los dos aspectos.

6.3 Estimación de los errores o variancias asociados a la determinación de la posición de los picos.

Son de dos tipos: errores sistemáticos y errores estadísticos. Los errores sistemáticos se minimizan realizando las dos experiencias a diferentes temperaturas, manteniendo las siguientes condiciones idénticas: muestra, preparación, equipo, y por último, las mediciones se deben realizar sucesivamente. Como lo que nos interesa son los incrementos del ángulo de difracción, al hacer la diferencia, desaparecen prácticamente todos los errores sistemáticos. Experiencias realizadas muestran que

el cero del difractor oscila alrededor de 0.003° (2θ) para una diferencias de temperatura de de unos 200°C . Esta oscilación que se puede tener en cuenta en el cálculo de los α_s , podría ser motivada por la dilatación del portamuestra de platino, si no fuese exactamente compensada por el mecanismo de tensión.

Los errores estadísticos dependen de las intensidades de difracción (número de impulsos generados en el detector), y de su distribución (denominada perfil de difracción). El perfil no depende de las intensidades totales, sino que de la calidad de la muestra y de los factores instrumentales.

La manera como las intensidades y su distribución determinan la variancia del centro de gravedad del máximo de difracción, $\sigma(2\theta_s)$, se desarrolla a continuación.

El centro de gravedad $2\theta_s$, es el valor que cumple:

$$(2\theta_o) \cdot \sum_i I_i = \sum_i I_i \cdot (2\theta_i) \quad [6.1]$$

por tanto,

$$2\theta_o = (\sum_i I_i)^{-1} \cdot \sum_i I_i \cdot (2\theta_i) \quad [6.2]$$

en adelante,

$$\sum_i I_i = \Sigma_1 ; (\sum_i I_i)^{-1} = \Sigma_1^{-1} ; \text{etc.} \quad [6.3]$$

y

$$\sum_i I_i \cdot (2\theta_i) = \Sigma_2 , \text{ (momento de primer orden)} \quad [6.4]$$

El centro de gravedad es pues función del número de impulsos I_1, I_2, \dots , medidos en las posiciones $2\theta_1, 2\theta_2, \dots$, respectivamente, en un mismo pico.

Los I_1, I_2, \dots , se encuentran sometidos a fluctuaciones estadísticas, con varianza $\sigma^2(I) = I$. Los 2θ , serán considerados con varianza nula. Además, cada medida I , es totalmente independiente de las restantes, ya que en principio no estamos considerando un perfil concreto del pico.

Apliquemos pues la relación

$$\sigma^2(2\theta) = \sum_j \left(\frac{\partial(\Sigma_1^{-1} \cdot \Sigma_2)}{\partial I_j} \right)^2 \cdot \sigma^2(I_j) \quad [6.5]$$

pero

$$\frac{\partial(2\theta_0)}{\partial(I_j)} = (-1) \cdot \Sigma_1^{-2} \cdot \Sigma_2 + 2\theta_j \cdot \Sigma_1^{-1} \quad [6.6]$$

entonces,

$$\left(\frac{\partial(2\theta_0)}{\partial(I_j)} \right)^2 = \Sigma_1^{-4} \cdot \Sigma_2^2 + \Sigma_1^{-2} \cdot (2\theta_j)^2 + (-2) \cdot \Sigma_1^{-3} \cdot \Sigma_2 \cdot (2\theta_j) \quad [6.7]$$

Finalmente,

$$\sigma^2(2\theta) = \Sigma_1^{-4} \cdot \Sigma_2^2 \cdot \sum_j \sigma^2(I_j) + \Sigma_1^{-2} \cdot \sum_j (2\theta_j)^2 \cdot \sigma^2(I_j) + (-2) \cdot \Sigma_1^{-3} \cdot \Sigma_2 \cdot \sum_j (2\theta_j) \cdot \sigma^2(I_j) \quad [6.8]$$

El fondo se puede considerar nulo, $\sigma^2(I_i) = I_i$.

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-3} \cdot \Sigma_2^2 + \Sigma_1^{-2} \cdot \Sigma_j (2\theta_j)^2 \cdot I_j + (-2) \cdot \Sigma_1^{-3} \cdot \Sigma_2^2 \quad [6.9]$$

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-2} \cdot \Sigma_j (2\theta_j) \cdot I_j - \Sigma_1^{-3} \cdot \Sigma_2^2 \quad [6.10]$$

Ahora solo nos queda simplificar la expresión anterior, teniendo en cuenta que,

$$\begin{aligned} a) \Sigma_2 &= 2\theta_o \cdot \Sigma_1 \\ b) 2\theta_j &= 2\theta_o + K \cdot \Delta \quad \text{con } -\infty < K < +\infty \end{aligned} \quad [6.11]$$

donde Δ es el salto del goniómetro entre dos medidas consecutivas.

Obtenemos:

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-2} \cdot \Sigma_K (2\theta_o^2 + (K \cdot \Delta)^2 + 2 \cdot (2\theta_o) \cdot K \cdot \Delta) \cdot I_K - 2\theta_o^2 \cdot \Sigma_1^{-1} \quad [6.12]$$

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-2} \{ 2\theta_o^2 \cdot \Sigma_1 + \Sigma_K (K \cdot \Delta)^2 \cdot I_K + 2 \cdot (2\theta_o) \cdot \Delta \cdot \Sigma_K K \cdot I_K \} - 2\theta_o^2 \cdot \Sigma_1^{-1}$$

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-2} \{ \Sigma_K (K \cdot \Delta)^2 \cdot I_K + 2 \cdot (2\theta_o) \cdot \Delta \cdot \Sigma_K K \cdot I_K \} \quad [6.13]$$

El segundo sumando se anula en ecuación [6.13] ya que contiene el momento central de primer orden, entonces

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-2} \cdot \Sigma_K (K \cdot \Delta)^2 \cdot I_K \quad [6.14]$$

es decir, "la varianza del centro de gravedad, es igual al momento central de segundo orden de la distribución de intensidades, dividida por el cuadrado de la intensidad total

del pico". Este resultado, indica que hace falta conocer la distribución de intensidades para poder calcular $\sigma'(2\theta)$.

A continuación exponemos un método simple de calcular $\sigma'(2\theta)$ que se basa en asumir un «Perfil Pseudo-Voigt» para los picos de difracción.

El perfil pV (Pseudo-Voigt) es una función suma de una Lorentziana, L, (o función de Cauchy) y de una Gaussiana, G, con un peso variable para cada una de ellas:

$$pV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad \text{con} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad [6.15]$$

El parámetro η está relacionado con el factor de forma ϕ , según la relación:

$$\frac{1}{\phi} = 1.0645 + 0.5063 \cdot \eta \quad [6.16]$$

y ϕ se obtiene de la relación $2w/\beta$ dónde $2w$ es el parámetro que indica la anchura del pico a media altura y β es el ancho integral.

Por otro lado, una Lorentziana normalizada expresada en función de $2w$ es,

$$L(2\theta) = \frac{\frac{2}{\pi(2w)}}{1 + \frac{4}{(2w)^2} \cdot (2\theta)^2} \quad [6.17]$$

Igualmente, una Gaussiana normalizada, es

$$G(2\theta) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{2w\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{-4 \cdot (\ln 2) \cdot (2\theta)^2}{(2w)^2}\right) \quad [6.18]$$

Si la función pV describe correctamente el perfil, entonces podemos poner,

$$I_K = pV(K) \cdot \Sigma_1 \quad [6.19]$$

o, considerando que pV es continua,

$$I(2\theta) = pV(2\theta - 2\theta_o) \cdot \Sigma_1 \quad [6.20]$$

El momento central de segundo orden del perfil, que interviene en el cálculo de $\sigma'(2\theta)$ es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} pV(2\theta - 2\theta_o) \cdot (2\theta - 2\theta_o)^2 d(2\theta) \quad [6.21]$$

y

$$\sigma^2(2\theta_o) = \Sigma_1^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} pV(2\theta - 2\theta_o) \cdot (2\theta - 2\theta_o)^2 d(2\theta) \quad [6.22]$$

"la varianza del centro de gravedad es igual al momento central de segundo orden de la distribución de intensidades normalizada, dividida por la intensidad total".

Para obtener el momento central de segundo orden de una pV, se debe evaluar,

$$m^2(L) = \int_{-\infty}^{\infty} L(2\theta - 2\theta_o) \cdot (2\theta - 2\theta_o)^2 d(2\theta) \quad [6.23]$$

y

$$m^2(G) = \int_{-w}^w G(2\theta - 2\theta_o) \cdot (2\theta - 2\theta_o)^2 d(2\theta) \quad [6.24]$$

Las integrales en ecuaciones [6.23] y [6.24] son indeterminadas, pero es posible acotar los límites de integración en unos valores razonables. En nuestro programa ponemos como límites $[-6w, 6w]$ y obtenemos para ecuaciones [6.23] y [6.24],

$$m^2(L) = \frac{w}{\pi} (12w - 2wtg^{-1}(6)) = \frac{w^2}{\pi} \cdot 9.1887 \quad [6.25]$$

$$m^2(G) = \frac{(2w)^2}{8 \ln 2} \quad [6.26]$$

Finalmente el valor aproximado de $m'(pV)$ es:

$$m^2(pV) = w^2 (2.2035\eta + 0.7213) \quad [6.27]$$

La expresión utilizada en el programa para evaluar $\sigma'(2\theta_o)$ será,

$$\sigma^2(2\theta_o) = \frac{w^2 \cdot (2.2035\eta + 0.7213)}{\Sigma_1} \quad [6.28]$$

Los parámetros que intervienen en la expresión anterior se obtienen de cualquier programa de evaluación de espectros de difracción de polvos (por ejemplo EVA, del paquete de programas DIFFRAC de la industria Siemens). Del software anterior obtenemos para cada pico: $2w$, β , I_{\max} , y para cada espectro, el "step" o paso

de medida y "time" o tiempo de medida en cada paso.

Entonces,

$$w = \frac{2w}{2}$$

$$\eta = \frac{\left(\left(\frac{1}{\Phi}\right) - 1.0645\right)}{0.5063} \quad [6.29]$$

$$\Sigma_1 = \frac{(I_{rel} \cdot tiempo)}{paso}$$

6.4 Estimación de los errores (o variancias) en los coeficientes de expansión térmica.

La asignación de una varianza a cada máximo de difracción permite calcular la varianza del incremento Δd_n que sufre un espaciado reticular al pasar de una temperatura T1 a la T2. En el sistema de ecuaciones iniciales, cada Δd_n es considerada la cantidad observada que se debe ajustar en base a los coeficientes de expansión, que son, en el caso general: α_{11} , α_{22} , α_{33} , α_{12} , α_{13} y α_{23} .

Las varianzas de los Δd_n permiten un ajuste de los α_n por el método de mínimos cuadrados ponderados. Para cada ecuación observacional "i", el factor de ponderación w, es precisamente el inverso de la varianza de $\Delta d_{n,i}$.

El procedimiento de mínimos cuadrados ponderados conduce a la siguiente expresión para las varianzas de los parámetros estimados:

$$\sigma^2(\alpha_k) = \frac{N_{kk}^{-1} \sum_i w_i \Delta_i^2}{(n - m)} \quad [6.30]$$

en que N_{kk}^{-1} es el elemento (k,k) de la matriz inversa del sistema de ecuaciones normales, y $(n - m)$ es la diferencia entre el número de ecuaciones observadas y el número de parámetros estimados.

6.5 Descripción del Programa Expansión.

El programa permite tres opciones de afinamiento. La primera, es la descrita en los apartados anteriores. La segunda, no calcula las varianzas de la posición de los picos; el usuario debe dar estos valores, estimados por un método independiente del programa. En la tercera, el método de afinamiento no es ponderado, y en el cálculo no se utilizan las varianzas ($w = 1$).

El programa entrega los siguientes resultados:

- Los valores de α_k (en las mismas unidades utilizadas en los datos de entrada)
- Listado de los d_k observados y calculados
- Matrices de varianza y covarianza
- Aumento de volumen de la celda
- Residuos y estadísticas del afinamiento
- Expansiones térmicas principales (sólo para los casos monoclinicos y triclinicos)
- Angulos de las direcciones principales de expansión con los ejes cristalográficos y con los ejes recíprocos (sólo para los casos monoclinicos y triclinicos)

En el APENDICE se muestra el Programa, con un fichero de entrada y salida de datos.

Conclusiones

Al aplicar el programa al compuesto $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$, se obtienen una serie de resultados de los cuales destacamos (listado de resultados total en el Apéndice),

*****EXPANSION TERMICA*****

TITULO DEL TRABAJO: FOSFATO CO ENTRE T=20 y T=200 C

*****PARAMETROS CELDA*****

6.5270	7.2610	6.4900	122.9900	92.0500	93.7300
0.1541	0.1650	0.1844	56.7474	85.1206	84.2121

****MATRIZ QUE TRANSFORMA H K L EN L1 L2 L3*****

0.153210	0.000000	0.000000
0.015540	0.165037	0.101096
0.005484	0.000000	0.154182

****MATRIZ QUE TRANSFORMA L1 L2 L3 EN U V W*****

6.526999	0.000000	0.000000
-0.472363	6.059229	-3.973001
-0.232158	0.000000	6.485846

Alpha11	Alpha22	Alpha33	Alpha13	Alpha23	Alpha12
---------	---------	---------	---------	---------	---------

0.11735E-04	0.16671E-04	0.20589E-04	0.18777E-05	-0.25393E-05	0.25970E-05
-------------	-------------	-------------	-------------	--------------	-------------

VALORES PROPIOS (SOLO MONOCLINICO Y TRICLINICO)

0.99028421E-05	0.17220886E-04	0.21871219E-04
----------------	----------------	----------------

*****VECTORES PROPIOS (VECTORES COLUMNAS)*****

0.8673	0.4939	0.0627
-0.4281	0.8041	-0.4124
-0.2541	0.3309	0.9088

****ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES RECIPROCOS****

*****Vector 1 Vector 2 Vector 3 *****

35.8983	54.2718	86.9576
115.3493	36.4757	114.3583
116.5683	44.1434	57.7333

En la Figura 6.1 se representan los ángulos propios que forman los vectores propios con los ejes recíprocos en la Falsilla de Wulff, en donde el eje **b** se localiza horizontalmente y el eje **a** vertical (el ángulo, γ , entre ellos es de aproximadamente de 84°). El eje **c** es normal a ambos y se intercepta con **a** y **b** en la posición que corresponde a cero grados.

Si la conducción iónica fuese solamente en la dirección **c**, entonces se espera que la Fig. 6.1 muestre para la posición de cero grados en la Falsilla de Wulff se localice uno de los vectores propios y los otros dos en la periferia de la Falsilla formando entre sí ángulos de 90° (porque los vectores propios provienen de una matriz simétrica). Esto, como se muestra, no ocurre; pero si existe una probable indicación de que la dirección del tunel (dirección **c**) deba ser uno de las trayectorias de difusión del átomo Na.

Los cálculos realizados anteriores es repitieron para el caso de monocristal sometido a las mismas temperaturas anteriores. Los datos utilizados son:

Parámetros de celda (a, b, c, α , β y γ , en Å y °)						T (°C)
6.527	7.261	6.490	122.99	92.05	93.73	20
6.540	7.288	6.514	123.05	92.00	93.70	200

Matriz que transforma HKL en L1, L2, L3 para 20 °C

$$A = \begin{pmatrix} 0.153 & 0 & 0 \\ 0.016 & 0.165 & 0.101 \\ 0.005 & 0 & 0.154 \end{pmatrix} \quad [6.31]$$

Matriz que transforma L1, L2, L3 en U, V, W para 200 °C

$$A2 = \begin{pmatrix} 6.540 & 0 & 0 \\ -0.470 & 6.078 & -3.994 \\ -0.227 & 0 & 6.510 \end{pmatrix} \quad [6.32]$$

Cálculo del tensor de deformación (asimétrico)

$$D = \frac{1}{T_2 - T_1} (A_1 \cdot A_2 - \lambda I) \quad [6.33]$$

Antes de aplicar la expresión [6.33], hacemos el producto de las matrices $A_1 \cdot A_2$. Como este producto es una nueva matriz no simétrica, la hacemos simétrica. Para realizarlo se procede del siguiente modo: definimos $E = A_1 \cdot A_2$; luego aplicamos la relación $1/2(E + E')$.

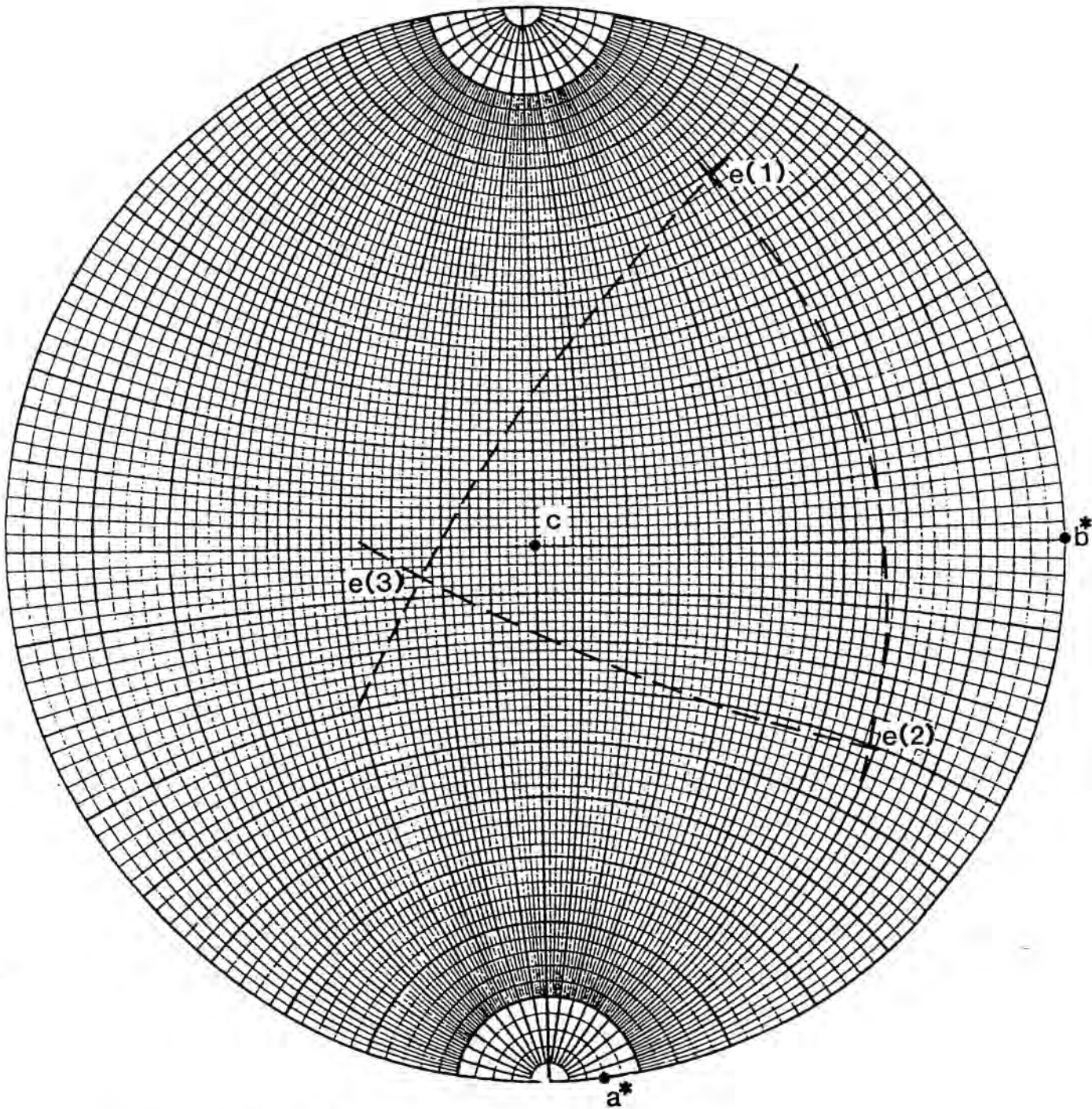
Los vectores propios que se obtienen son:

$$V. \text{ propio1} = \begin{pmatrix} -0.885 \\ 0.385 \\ 0.260 \end{pmatrix}$$

$$V. \text{ propio2} = \begin{pmatrix} 0.461 \\ 0.805 \\ 0.375 \end{pmatrix}$$

$$V. \text{ propio3} = \begin{pmatrix} 0.065 \\ -0.452 \\ 0.890 \end{pmatrix}$$

Estos resultados se asemejan bastante a los obtenidos con el Programa expansión.



$$e(3) > e(2) > e(1)$$

Fig. 6.1 La Falsilla de Wulff muestra la posición angular de los vectores propios obtenidos con el programa expansión

APENDICE

Descripción del fichero de entrada para el Programa Expansión.
Todos los formatos de entrada son libres.

Línea 1 TITULO: Hasta un máximo de 40 caracteres alfanuméricos

Línea 2 ITRABAJO:

1 : Afinamiento ponderado, con cálculo de varianzas según descripción previa.

2 : Afinamiento ponderado con varianzas introducidas por el usuario.

3 : Afinamiento no ponderado.

Línea 3 AD, BD, CD, AL, BE, GA, TI, TF, LATT

AD, BD, CD, AL, BE, GA: Parámetros de celda.

TI, TF: Temperaturas inicial y final.

LATT: 1 : Cúbico

2 : Tetragonal y Hexagonal

3 : Rómbico

4 : Monoclínico

6 : Triclínico

Línea 4 VARIGLO, TIEMPO, PASO

VARIGLO: Varianza del cero del difractómetro.

TIEMPO : Tiempo de medida de cada paso.

PASO : Paso de la medida (2θ)

Líneas 5 Si ITRABAJO = 1, para cada reflexión:

M, K, L, TTHETA1, TTHETA2, XAMBDA, FW1, FW2, ANCHO1, ANCHO2, YTOT1, YTOT2.

M, K, L: Índices de Miller.

TTHETA1, TTHETA2: Posición del centro de gravedad del pico a baja y alta temperatura.

XAMBDA: Longitud de onda utilizada para el pico.

FW1, FW2: Anchura a media altura (2θ).

ANCHO1, ANCHO2: Anchuras integrales (2θ).

YTOT1, YTOT2: Intensidades integradas relativas.

Líneas 5 Si ITRABAJO = 2, para cada reflexión:

M, K, L, TTHETA1, TTHETA2, XAMBDA, VARIND1, VARIND2.

VARIND1, VARIND2: Varianzas de TTHETA1 y TTHETA2 aportadas por el usuario.

Líneas 5 Si ITRABAJO = 3, para cada reflexión:

M, K, L, TTHETA1, TTHETA2, XAMBDA.

(El fichero creado por ITRABAJO = 1 es compatible con la opción ITRABAJO = 3; la recíproca no es cierta)

Programa Expansión

```

C  PROGRAMA EXPANSION
    PARAMETER(NP=20,GR=0.017453292)
    DIMENSION TR(3,3),M(NP),K(NP),L(NP),ETA1(NP),FW1(NP),FW2(NP),
1 TTHET1(NP),TTHET2(NP),ANCHO1(NP),ANCHO2(NP),XAMBDA(NP),VARI(NP),
1 EPS(NP),COSD(NP,3),DHKL1(NP),COEF(NP,6),COEFW(NP,6),A(NP,6),F(NP),
*YTOT1(NP),YTOT2(NP),ETA2(NP)

C
    DIMENSION AT(NP,NP),ATA(NP,NP),E(NP),CALCW(NP),DIF(NP),C(NP,NP),
1 Y(NP,NP),H(NP),CORR(NP,NP),T(NP,NP),TENSOR(3,3),EIGVA(3),EIGVEC(3
1,3),TRI(3,3),XARXA(6),SCALPRO(3,3),ANGLES(3,3),VARIND1(NP),
1 VARIND2(NP),CALC(NP),SCALPRO2(3,3),ANGLES2(3,3)
    CHARACTER*40 TITULO
    READ(2,1) TITULO
1 FORMAT(A40)
    READ(2,*) ITRABAJO
    READ(2,*) AD,BD,CD,AL,BE,GA,TI,TF,LATT
    READ(2,*) VARIGLO,TIEMPO,PASO
    WRITE(3,*) '*****EXPANSION TERMICA*****'
    WRITE(3,*) '*****'
    WRITE(3,*) 'TITULO DEL TRABAJO: ',TITULO
    WRITE(3,*) ' '
    WRITE(3,*) '*****PARAMETROS CELDA*****'
    WRITE(3,*) ' '
    WRITE(3,85)AD,BD,CD,AL,BE,GA
C  LATTICE=1,2,3,4,6 CUBICA,TETR. Y HEXAG.,ORTORR.,MONOCLIN.,TRICL.
    AL=AL*GR
    BE=BE*GR
    GA=GA*GR
    IF(ITRABAJO.NE.2) THEN
        I=1
5  READ(2,*,END=15) M(I),K(I),L(I),TTHET1(I),TTHET2(I),XAMBDA(I),FW1
1(I),FW2(I),ANCHO1(I),ANCHO2(I),YTOT1(I),YTOT2(I)
        TTHET1(I)=GR*TTHET1(I)
        TTHET2(I)=GR*TTHET2(I)
        I=I+1
        GO TO 5
15 N=I-1
        GO TO 23
    ELSE IF(ITRABAJO.EQ.2) THEN
        I=1
6  READ(2,*,END=16) M(I),K(I),L(I),TTHET1(I),TTHET2(I),XAMBDA(I),
1 VARIND1(I),VARIND2(I)
        TTHET1(I)=GR*TTHET1(I)
        TTHET2(I)=GR*TTHET2(I)

```

```

I=I+1
GO TO 6
16 N=I-1
GO TO 23
ENDIF
C   CALCULA EPSILON (INCREMENTO DE ESPACIADO POR UNIDAD DE
C   LONGITUD) POR CADA ESPACIADO
23 DO 25 I=1,N
    DHKL1(I)=XAMBDA(I)/(2*SIN(TTHET1(I)/2))
    DHKL2=XAMBDA(I)/(2*SIN(TTHET2(I)/2))
    EPS(I)=(DHKL2-DHKL1(I))/DHKL1(I)
25 CONTINUE
C   CALCULO DE LA VARIANZA ASOCIADA A LOS ANGULOS TTHETA1 Y
C   TTHETA2 Y A CONTINUACION LA VARIANZA DE EPS(I) LE LLAMAREMOS
C   VARI(I)
    IF (ITRABAJO.EQ.1) THEN
        DO 35 I=1,N
            ETA1(I)=(ANCHO1(I)*1.9751/FW1(I))-2.1025
            ETA2(I)=(ANCHO2(I)*1.9751/FW2(I))-2.1025
            IF(ETA1(I).LT.0)THEN
                ETA1(I)=0
            ENDIF
            IF(ETA1(I).GT.1)THEN
                ETA1(I)=1
            ENDIF
            IF(ETA2(I).LT.0)THEN
                ETA2(I)=0
            ENDIF
            IF(ETA2(I).GT.1)THEN
                ETA2(I)=1
            ENDIF
35 CONTINUE
C   CALCULO DEL MOMENTO DE SEGUNDO ORDEN DEL PICO PSEUDO-VOIGT
C   NORMALIZADO POR CADA PICO Y CADA TEMPERATURA
        DO 45 I=1,N
            XMOM1=(0.5*FW1(I))**2*(2.2035*ETA1(I)+0.7213)
            XMOM2=(0.5*FW2(I))**2*(2.2035*ETA2(I)+0.7213)
            VTTH1=XMOM1*PASO/(YTOT1(I)*TIEMPO)+VARIGLO
            VTTH2=XMOM2*PASO/(YTOT2(I)*TIEMPO)+VARIGLO
            VARII=XAMBDA(I)**2/(16*(DHKL1(I))**2)
            VARI(I)=VARII*(SIN(TTHET1(I)/2)**(-4)*COS(TTHET1(I)/2)**2*
            1VTTH1+SIN(TTHET2(I)/2)**(-4)*COS(TTHET2(I)/2)**2*VTTH2)
45 CONTINUE
        GO TO 52
    ELSE IF (ITRABAJO.EQ.2) THEN
        DO 46 I=1,N
            VARII=XAMBDA(I)**2/(16*(DHKL1(I))**2)
            VARI(I)=VARII*(SIN(TTHET1(I)/2)**(-4)*COS(TTHET1(I)/2)**2*

```

```

1(VARIND1(I)+VARIGLO)+SIN(TTHET2(I)/2)**(-4)*COS(TTHET2(I)/2)**2*
2(VARIND2(I)+VARIGLO))
46 CONTINUE
GO TO 52
ELSE IF(ITRABAJO.EQ.3) THEN
DO 48 I=1,N
VARI(I)=1+VARIGLO
48 CONTINUE
GO TO 52
ENDIF
C   CALCULO DE LOS PARAMETROS RECIPROCOS DE LA RED
52 VOLUMC=AD*BD*CD*SQRT(1+2*COS(AL)*COS(BE)*COS(GA)-COS(AL)**2-
1COS(BE)**2-COS(GA)**2)
VOLUMCR=1/VOLUMC
AR=BD*CD*SIN(AL)/VOLUMC
BR=CD*AD*SIN(BE)/VOLUMC
CR=AD*BD*SIN(GA)/VOLUMC
COSALR=(COS(BE)*COS(GA)-COS(AL))/(SIN(BE)*SIN(GA))
COSBER=(COS(AL)*COS(GA)-COS(BE))/(SIN(AL)*SIN(GA))
COSGAR=(COS(BE)*COS(AL)-COS(GA))/(SIN(BE)*SIN(AL))
ALR=ACOS(COSALR)/GR
BER=ACOS(COSBER)/GR
GAR=ACOS(COSGAR)/GR
85 FORMAT(6(F8.4,1X))
WRITE(3,85)AR,BR,CR,ALR,BER,GAR
C   CALCULO DE LOS COSENOS DIRECTORES DE CADA VECTOR HKL
TR(1,1)=1/AD
TR(1,2)=0
TR(1,3)=0
TR(2,1)=AR*COSGAR
TR(2,2)=BR
TR(2,3)=CR*COSALR
TR(3,1)=AR*(COSBER-COSGAR*COSALR)/(SQRT(1-COSALR**2))
TR(3,2)=0
TR(3,3)=CR*SIN(ALR*GR)
TRI(1,1)=(TR(2,2)*TR(3,3)-TR(3,2)*TR(2,3))/VOLUMCR
TRI(1,2)=-(TR(1,2)*TR(3,3)-TR(3,2)*TR(1,3))/VOLUMCR
TRI(1,3)=(TR(1,2)*TR(2,3)-TR(2,2)*TR(1,3))/VOLUMCR
TRI(2,1)=-(TR(2,1)*TR(3,3)-TR(3,1)*TR(2,3))/VOLUMCR
TRI(2,2)=(TR(1,1)*TR(3,3)-TR(3,1)*TR(1,3))/VOLUMCR
TRI(2,3)=-(TR(1,1)*TR(2,3)-TR(2,1)*TR(1,3))/VOLUMCR
TRI(3,1)=(TR(2,1)*TR(3,2)-TR(3,1)*TR(2,2))/VOLUMCR
TRI(3,2)=-(TR(1,1)*TR(3,2)-TR(3,1)*TR(1,2))/VOLUMCR
TRI(3,3)=(TR(1,1)*TR(2,2)-TR(2,1)*TR(1,2))/VOLUMCR
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '****MATRIZ QUE TRANSFORMA H K L EN L1 L2 L3*****'
WRITE(3,*) ' '
DO 47 I=1,3

```



```

WRITE(3,51) (TR(I,J),J=1,3)
47 CONTINUE
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '****MATRIZ QUE TRANSFORMA L1 L2 L3 EN U V W*****'
WRITE(3,*) ' '
DO 49 I=1,3
WRITE(3,51) (TRI(I,J),J=1,3)
49 CONTINUE
51 FORMAT(3(2X,F12.6))
C PRODUCTO DE LA MATRIZ TR POR CADA VECTOR HKL
DO 65 I=1,N
COSD(I,1)=M(I)*TR(1,1)*DHKL1(I)
COSD(I,2)=(M(I)*TR(2,1)+K(I)*TR(2,2)+L(I)*TR(2,3))*
*DHKL1(I)
COSD(I,3)=(M(I)*TR(3,1)+L(I)*TR(3,3))*DHKL1(I)
65 CONTINUE
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DEL SISTEMA DE ECUACIONES
DO 75 I=1,N
COEF(I,1)=COSD(I,1)**2
COEF(I,2)=COSD(I,2)**2
COEF(I,3)=COSD(I,3)**2
COEF(I,4)=2*COSD(I,1)*COSD(I,3)
COEF(I,5)=2*COSD(I,2)*COSD(I,3)
COEF(I,6)=2*COSD(I,1)*COSD(I,2)
75 CONTINUE
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) ' H K L ESPACIADO INCREMENTO VARIANZA
1 '
WRITE(3,*) ' '
DO 95 I=1,N
WRITE(3,105)M(I),K(I),L(I),DHKL1(I),EPS(I),VARI(I)
95 CONTINUE
105 FORMAT(3I4,2X,F10.6,4X,E13.6,4X,E12.6)
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '*****COSENOS DIRECTORES*****
1*****'
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) ' L1L1 L2L2 L3L3 L1L3 L2L3 L
11L2'
DO 97 I=1,N
WRITE(3,115)(COEF(I,J),J=1,6)
97 CONTINUE
115 FORMAT(2X,6F10.6)
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES AFECTADOS POR UN FACTOR DE PESO
DO 125 I=1,N
DO 135 J=1,6
COEFW(I,J)=COEF(I,J)*SQRT(1/VARI(I))
135 CONTINUE

```

```

      F(I)=EPS(I)*SQRT(1/VARI(I))
125 CONTINUE
      WRITE(3,*) ' '
      WRITE(3,*) '*****MATRIZ A DEL SITEMA DE ECUACIONES***'
1 *****
      WRITE(3,*) ' '
      IF(LATT.EQ.1) THEN
      DO 145 I=1,N
      A(I,1)=COEFW(I,1)+COEFW(I,2)+COEFW(I,3)
      WRITE (3,155) (A(I,J),J=1,LATT),F(I)
155 FORMAT(F12.4,3X,E13.4)
145 CONTINUE
      GO TO 165
      ELSE IF (LATT.EQ.2) THEN
      DO 175 I=1,N
      A(I,1)=COEFW(I,1)+COEFW(I,2)
      A(I,2)=COEFW(I,3)
      WRITE(3,185) (A(I,J),J=1,LATT),F(I)
185 FORMAT(2F12.4,3X,E13.4)
175 CONTINUE
      GO TO 165
      ELSE IF (LATT.EQ.3) THEN
      DO 195 I=1,N
      A(I,1)=COEFW(I,1)
      A(I,2)=COEFW(I,2)
      A(I,3)=COEFW(I,3)
      WRITE(3,205) (A(I,J),J=1,LATT),F(I)
205 FORMAT(3F12.4,3X,E13.4)
195 CONTINUE
      GO TO 165
      ELSE IF (LATT.EQ.4) THEN
      DO 215 I=1,N
      A(I,1)=COEFW(I,1)
      A(I,2)=COEFW(I,2)
      A(I,3)=COEFW(I,3)
      A(I,4)=COEFW(I,4)
      WRITE(3,225) (A(I,J),J=1,LATT),F(I)
225 FORMAT(4F12.4,3X,E13.4)
215 CONTINUE
      GO TO 165
      ELSE IF (LATT.EQ.6) THEN
      DO 235 I=1,N
      A(I,1)=COEFW(I,1)
      A(I,2)=COEFW(I,2)
      A(I,3)=COEFW(I,3)
      A(I,4)=COEFW(I,4)
      A(I,5)=COEFW(I,5)
      A(I,6)=COEFW(I,6)

```



```

        WRITE(3,245) (A(I,J),J=1,LATT),F(I)
245 FORMAT(6F10.4,3X,F10.4)
235 CONTINUE
        GO TO 165
        ENDIF
165 CONTINUE
C
C   CALCULO DE AT,  $AT \cdot F = E$ ,  $AT \cdot A = ATA$ 
C
C N=FILAS EN EL SISTEMA DE ECUACIONES ORIGINALES (NUMERO DE
C OBSERVACIONES) LATT=COLUMNAS (NUMERO DE PARAMETROS QUE SE
C DEBEN AFINAR)
C   CALCULO DE A TRANSPUESTA (AT) POR F ( MATRIZ E)
        DO 20 I=1,LATT
            E(I)=0.
            DO 20 J=1,N
                E(I)=E(I)+A(J,I)*F(J)
20 CONTINUE
        WRITE(3,*) ' '
        WRITE(3,*) '*****VECTOR AT*F = E*****'
1 *****
        WRITE(3,*) ' '
        WRITE(3,30) (E(I),I=1,LATT)
30 FORMAT(6E12.4)
C   CALCULO DE AT
        DO 40 I=1,N
            DO 40 J=1,LATT
                AT(J,I)=A(I,J)
40 CONTINUE
C   CALCULO DE ATA
        DO 50 I=1,LATT
            DO 50 J=1,LATT
                ATA(I,J)=0.
                DO 50 INDEX=1,N
                    ATA(I,J)=ATA(I,J)+AT(I,INDEX)*A(INDEX,J)
50 CONTINUE
        WRITE(3,*) ' '
        WRITE(3,*) '*****MATRIZ DEL SISTEMA DE ECUACIONES NORMALES**'
1 *****
        WRITE(3,*) ' '
70 FORMAT (6E12.4)
C
C   TRANSFIERE ATA A C, PARA UTILIZAR LAS SUBROUTINES
C
        DO 80 I=1,LATT
            DO 80 J=1,LATT
                C(I,J)=ATA(I,J)
80 CONTINUE

```

```

C   CALCULO DE LA INVERSA DE LA MATRIZ C (ex ATA)
      DO 90 I=1,LATT
        DO 100 J=1,LATT
          Y(I,J)=0.
100   CONTINUE
      Y(I,I)=1.
90   CONTINUE
      DO 60 I=1,LATT
        WRITE(3,70) (ATA(I,J),J=1,LATT)
60   CONTINUE
C   LLAMA LAS SUBROUTINES DE INVERSION DE LA MATRIZ DEL SISTEMA
C   DE ECUACIONES NORMALES
      CALL LUDCMP(C,LATT,NP,INDX,D)
      DO 110 J=1,LATT
        CALL LUBKSB(C,LATT,NP,INDX,Y(1,J))
110  CONTINUE
      WRITE(3,*) ' '
      WRITE(3,*) '*****INVERSA DE LA MATRIZ DEL SISTEMA*****'
      WRITE(3,*)
      DO 120 I=1,LATT
        WRITE(3,130) (Y(I,J),J=1,LATT)
120  CONTINUE
130  FORMAT(6(E12.5,1X))
C
      DO 140 I=1,LATT
        H(I)=0.
        DO 140 J=1,LATT
          H(I)=H(I)+Y(I,J)*(E(J)/(TF-TI))
140  CONTINUE
      WRITE(3,*) ' '
      WRITE(3,*) '*****SOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES*****'
      WRITE(3,*) ' '
      WRITE(3,*) ' Alpha11   Alpha22   Alpha33   Alpha13   Alp
1ha23   Alpha12'
      WRITE(3,*) ' '
      WRITE(3,130) (H(I),I=1,LATT)
C CALCULA ALGUNAS SUMATORIAS QUE INTERVIENEN EN LOS CALCULOS DE
C RESIDUOS Y ESTADISTICOS
      DO 200 I=1,N
        CALCW(I)=0.
        DO 206 J=1,LATT
          CALCW(I)=CALCW(I)+A(I,J)*H(J)*(TF-TI)
206  CONTINUE
      CALC(I)=CALCW(I)*SQRT(VARI(I))
      DIF(I)=EPS(I)-CALC(I)
200  CONTINUE

```

```

WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '*****INCREMENTO DE DHKL POR UNIDAD DE LONGITUD*****'
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) ' H K L OBSERVADO CALCULADO DIFERENCIA'
WRITE(3,*) ' '
DO 202 I=1,N
  WRITE(3,204)M(I),K(I),L(I),EPS(I),CALC(I),DIF(I)
202 CONTINUE
204 FORMAT(1X,3I4,2X,E12.4,2X,E12.4,2X,E12.4)
  SUMD=0
  SUMDW=0
  SUMOW=0
  DO 210 I=1,N
    SUMD=SUMD+DIF(I)**2
    SUMDW=SUMDW+DIF(I)**2*(1/VARI(I))
    SUMOW=SUMOW+(1/VARI(I))*EPS(I)**2
210 CONTINUE
  VARCOMU=SUMDW/(N-LATT)
C
C  CALCULO DE MATRICES VARIANZA-COVARIANZA Y DE CORRELACION
DO 220 I=1,LATT
  DO 220 J=1,LATT
    T(I,J)=VARCOMU*Y(I,J)/((N-LATT)*(TF-TI)**2)
220 CONTINUE
C
  WRITE(3,*) ' '
  WRITE(3,*) '*****MATRIZ VARIANZA-COVARIANZA*****'
  1*****
  WRITE(3,*) ' '
  DO 226 I=1,LATT
    WRITE(3,230) (T(I,J),J=1,LATT)
226 CONTINUE
230 FORMAT(6(E12.4))
  DO 236 I=1,N
    DO 236 J=1,LATT
      CORR(I,J)=T(I,J)/SQRT((T(I,I)*T(J,J)))
236 CONTINUE
  WRITE(3,*) ' '
  WRITE(3,*) '*****MATRIZ DE CORRELACION*****'
  1*****
  WRITE(3,*) ' '
  DO 3 I=1,LATT
    WRITE(3,240) (CORR(I,J),J=1,LATT)
  3 CONTINUE
240 FORMAT(6(F12.4))
C
C  CALCULO DEL AUMENTO DE VOLUMEN DE LA CELDA ENTRE TINICIAL
C  Y TFINAL

```

```

IF(LATT.EQ.1) THEN
DILATV=(3*H(1))*(TF-TI)*VOLUMC
ERRORV=SQRT(3*T(1,1))*(TF-TI)*VOLUMC
GO TO 242
ELSE IF(LATT.EQ.2) THEN
DILATV=(2*H(1)+H(2))*(TF-TI)*VOLUMC
ERRORV=SQRT(2*T(1,1)+T(2,2))*(TF-TI)*VOLUMC
GO TO 242
ELSE IF(LATT.GE.3) THEN
DILATV=(H(1)+H(2)+H(3))*(TF-TI)*VOLUMC
ERRORV=SQRT(T(1,1)+T(2,2)+T(3,3))*(TF-TI)*VOLUMC
GO TO 242
ENDIF
242 CONTINUE
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '**AUMENTO DE VOLUMEN DE LA CELDA ENTRE
      TEMPERATURAS**'
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,246) TI,TF
246 FORMAT('Temperatura Inicial =',F4.0,' Temperatura Final=',F4.0)
WRITE(3,250) DILATV,ERRORV
250 FORMAT('Aumento de Volumen =',G18.8,' Error =',G18.8)
C
C ESTE BLOQUE CALCULA LOS RESIDUOS Y ESTADISTICAS
RW=SQRT(SUMDW/SUMOW)
REXP=SQRT((N-LATT)/SUMOW)
GOFF=(RW/REXP)**2
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '*****RESIDUOS Y ESTADISTICAS*****'
WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,255) SUMD,RW
WRITE(3,260) REXP,GOFF
255 FORMAT('SUMD= ',G18.8,' Rw= ',G18.8)
260 FORMAT('Rexp= ',G18.8,' Goff= ',G18.8)
C
C DIAGONALIZACION PARA LOS CASOS MONOCLINICO Y TRICLINICO
C
IF(LATT.LE.3) THEN
GO TO 265
ELSE IF(LATT.EQ.4) THEN
TENSOR(1,1)=H(1)
TENSOR(2,2)=H(2)
TENSOR(3,3)=H(3)
TENSOR(1,3)=H(4)
TENSOR(2,3)=0
TENSOR(1,2)=0
TENSOR(3,1)=H(4)
TENSOR(2,3)=0

```

```

    TENSOR(1,2)=0
    GO TO 270
    ELSE IF(LATT.EQ.6) THEN
    TENSOR(1,1)=H(1)
    TENSOR(2,2)=H(2)
    TENSOR(3,3)=H(3)
    TENSOR(1,3)=H(4)
    TENSOR(2,3)=H(5)
    TENSOR(1,2)=H(6)
    TENSOR(3,1)=H(4)
    TENSOR(3,2)=H(5)
    TENSOR(2,1)=H(6)
    GO TO 270
    ENDIF
270 NT=3
    NF=3
    CALL JACOBI(TENSOR,NT,NF,EIGVA,EIGVEC,NROT)
    WRITE(3,*) ' '
    WRITE(3,*) '***VALORES PROPIOS (SOLO MONOCLINICO Y TRICLINICO)***'
    WRITE(3,*) ' '
    WRITE(3,275) (EIGVA(I),I=1,3)
275 FORMAT(3G18.8)
    WRITE(3,*) ' '
    WRITE(3,*) '*****VECTORES PROPIOS (VECTORES COLUMNAS)*****'
    WRITE(3,*) ' '
    DO 280 I=1,3
    WRITE(3,285) (EIGVEC(I,J),J=1,3)
280 CONTINUE
285 FORMAT(3X,F12.4,2X,F12.4,2X,F12.4)
C
C   CALCULO DE ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES
C   CRISTALOGRAFICOS
    DO 295 I=1,3
    DO 295 J=1,3
    SCALPRO(I,J)=0.
    DO 295 INDEX=1,3
    SCALPRO(I,J)=SCALPRO(I,J)+TRI(I,INDEX)*EIGVEC(INDEX,J)
295 CONTINUE
    XARXA(1)=AD
    XARXA(2)=BD
    XARXA(3)=CD
    DO 300 I=1,3
    DO 300 J=1,3
    ANGLES(I,J)=(ACOS(SCALPRO(I,J)/XARXA(I)))/GR
300 CONTINUE
    WRITE(3,*) ' '
    WRITE(3,*) '***ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES DEL
    CRISTAL***'

```

```

WRITE(3,*) ' '
WRITE(3,*) '*****Vector 1      Vector 2      Vector 3 *****'
WRITE(3,*) ' '
DO 305 I=1,3
  WRITE(3,310) (ANGLES(I,J),J=1,3)
305 CONTINUE
310 FORMAT(3X,F12.4,2X,F12.4,2X,F12.4)
C
C CALCULO DE ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES RECIPROCOS
DO 320 I=1,3
DO 320 J=1,3
  SCALPRO2(I,J)=0.
DO 320 INDEX=1,3
  SCALPRO2(I,J)=SCALPRO2(I,J)+TR(INDEX,I)*EIGVEC(INDEX,J)
320 CONTINUE
  XARXA(1)=AR
  XARXA(2)=BR
  XARXA(3)=CR
DO 325 I=1,3
DO 325 J=1,3
  ANGLES2(I,J)=(ACOS(SCALPRO2(I,J)/XARXA(I)))/GR
325 CONTINUE
  WRITE(3,*) ' '
  WRITE(3,*) '***ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES
    RECIPROCOS***'
  WRITE(3,*) ' '
  WRITE(3,*) '*****Vector 1      Vector 2      Vector 3 *****'
  WRITE(3,*) ' '
DO 330 I=1,3
  WRITE(3,335) (ANGLES2(I,J),J=1,3)
330 CONTINUE
335 FORMAT(3X,F12.4,2X,F12.4,2X,F12.4)
265 END
C
C  AQUÍ COMIENZAN LAS SUBROUTINES
C
SUBROUTINE LUDCMP(C,LATT,NP,INDX,D)
PARAMETER(LMAX=100,TINY=1.0E-20)
DIMENSION C(NP,NP),INDX(LATT),VV(LMAX)
D=1.
DO 12 I=1,LATT
  AAMAX=0.
  DO 11 J=1,LATT
    IF (ABS(C(I,J)).GT.AAMAX) AAMAX=ABS(C(I,J))
11  CONTINUE
  IF (AAMAX.EQ.0.) PAUSE 'SINGULAR MATRIX'
  VV(I)=1./AAMAX
12  CONTINUE

```

```

DO 19 J=1,LATT
  DO 14 I=1,J-1
    SUM=C(I,J)
    DO 13 K=1,I-1
      SUM=SUM-C(I,K)*C(K,J)
13    CONTINUE
    C(I,J)=SUM
14  CONTINUE
    AAMAX=0.
    DO 16 I=J,LATT
      SUM=C(I,J)
      DO 15 K=1,J-1
        SUM=SUM-C(I,K)*C(K,J)
15      CONTINUE
      C(I,J)=SUM
      DUM=VV(I)*ABS(SUM)
      IF (DUM.GE.AAMAX) THEN
        IMAX=I
        AAMAX=DUM
      ENDIF
16  CONTINUE
      IF (J.NE.IMAX) THEN
        DO 17 K=1,LATT
          DUM=C(IMAX,K)
          C(IMAX,K)=C(J,K)
          C(J,K)=DUM
17      CONTINUE
        D=-D
        VV(IMAX)=VV(J)
      ENDIF
      INDX(J)=IMAX
      IF (C(J,J).EQ.0.) C(J,J)=TINY
      IF (J.NE.LATT) THEN
        DUM=1./C(J,J)
        DO 18 I=J+1,LATT
          C(I,J)=C(I,J)*DUM
18      CONTINUE
        ENDIF
19  CONTINUE
    RETURN
  END
SUBROUTINE LUBKSB(C,LATT,NP,INDX,B)
  DIMENSION C(NP,NP),INDX(LATT),B(LATT)
  II=0
  DO 12 I=1,LATT
    LL=INDX(I)
    SUM=B(LL)
    B(LL)=B(I)

```



```

      IF (II.NE.0) THEN
        DO 11 J=II,I-1
          SUM=SUM-C(I,J)*B(J)
11      CONTINUE
        ELSE IF (SUM.NE.0) THEN
          II=I
        ENDIF
        B(I)=SUM
12      CONTINUE
        DO 14 I=LATT,1,-1
          SUM=B(I)
          IF (I.LT.LATT) THEN
            DO 13 J=I+1,LATT
              SUM=SUM-C(I,J)*B(J)
13          CONTINUE
            ENDIF
          B(I)=SUM/C(I,I)
14      CONTINUE
        RETURN
      END

C
      SUBROUTINE JACOBI(A,N,NP,D,V,NROT)
      PARAMETER (NMAX=100)
      DIMENSION A(NP,NP),D(NP),V(NP,NP),B(NMAX),Z(NMAX)
      DO 12 IP=1,N
        DO 11 IQ=1,N
          V(IP,IQ)=0.
11      CONTINUE
          V(IP,IP)=1.
12      CONTINUE
        DO 13 IP=1,N
          B(IP)=A(IP,IP)
          D(IP)=B(IP)
          Z(IP)=0.
13      CONTINUE
        NROT=0
        DO 24 I=1,50
          SM=0.
          DO 15 IP=1,N-1
            DO 14 IQ=IP+1,N
              SM=SM+ABS(A(IP,IQ))
14          CONTINUE
15      CONTINUE
          IF(SM.EQ.0.)RETURN
          IF(I.LT.4)THEN
            TRESH=0.2*SM/N**2
          ELSE
            TRESH=0.

```

```

ENDIF
DO 22 IP=1,N-1
  DO 21 IQ=IP+1,N
    G=100.*ABS(A(IP,IQ))
    IF((I.GT.4).AND.(ABS(D(IP))+G.EQ.ABS(D(IP)))
*    .AND.(ABS(D(IQ))+G.EQ.ABS(D(IQ))))THEN
      A(IP,IQ)=0.
    ELSE IF(ABS(A(IP,IQ)).GT.TRESH)THEN
      H=D(IQ)-D(IP)
      IF(ABS(H)+G.EQ.ABS(H))THEN
        T=A(IP,IQ)/H
      ELSE
        THETA=0.5*H/A(IP,IQ)
        T=1./(ABS(THETA)+SQRT(1.+THETA**2))
        IF(THETA.LT.0.)T=-T
      ENDIF
      C=1./SQRT(1+T**2)
      S=T*C
      TAU=S/(1.+C)
      H=T*A(IP,IQ)
      Z(IP)=Z(IP)-H
      Z(IQ)=Z(IQ)+H
      D(IP)=D(IP)-H
      D(IQ)=D(IQ)+H
      A(IP,IQ)=0.
    DO 16 J=1,IP-1
      G=A(J,IP)
      H=A(J,IQ)
      A(J,IP)=G-S*(H+G*TAU)
      A(J,IQ)=H+S*(G-H*TAU)
16    CONTINUE
    DO 17 J=IP+1,IQ-1
      G=A(IP,J)
      H=A(J,IQ)
      A(IP,J)=G-S*(H+G*TAU)
      A(J,IQ)=H+S*(G-H*TAU)
17    CONTINUE
    DO 18 J=IQ+1,N
      G=A(IP,J)
      H=A(IQ,J)
      A(IP,J)=G-S*(H+G*TAU)
      A(IQ,J)=H+S*(G-H*TAU)
18    CONTINUE
    DO 19 J=1,N
      G=V(J,IP)
      H=V(J,IQ)
      V(J,IP)=G-S*(H+G*TAU)
      V(J,IQ)=H+S*(G-H*TAU)
  
```

```

19      CONTINUE
      NROT=NROT+1
    ENDIF
21      CONTINUE
22      CONTINUE
      DO 23 IP=1,N
        B(IP)=B(IP)+Z(IP)
        D(IP)=B(IP)
        Z(IP)=0.
23      CONTINUE
24      CONTINUE
      PAUSE '50 iterations should never happen'
      RETURN
      END

```

Datos experimentales de entrada al Programa Expansión.

FOSFATO CO ENTRE T=20 Y T=200 C

```

1
6.527 7.261 6.490 122.99 92.05 93.73 20 200 6
0 1.5 0.05

```

```

1 0 0 13.634 13.604 1.54050 0.2742 0.2742 0.2370 0.2370 6.60 6.60
0 0 1 16.328 16.277 1.54050 0.2082 0.2082 0.2417 0.2417 31.03 31.03
1 -1 1 20.095 20.029 1.54050 0.2761 0.3015 0.3147 0.3386 12.70 11.35
0 1 1 27.406 27.329 1.54050 0.2122 0.2449 0.2350 0.2635 35.91 38.80
1 2 -1 28.959 28.857 1.54050 0.2122 0.2449 0.2350 0.2635 6.0 6.0
1 -1 -1 29.378 29.313 1.54050 0.1463 0.2002 0.1620 0.1959 18.67 17.70
0 2 0 29.455 29.365 1.54050 0.2122 0.2449 0.2350 0.2635 6.0 6.0
0 2 -2 29.798 29.679 1.54050 0.1868 0.1894 0.2005 0.1973 42.82 37.43
1 1 -2 30.375 30.281 1.54050 0.1074 0.1768 0.1531 0.1797 5.00 6.23
2 -1 1 31.247 31.160 1.54050 0.3055 0.3269 0.3315 0.3183 33.17 34.34
2 1 -1 31.405 31.324 1.54050 0.3055 0.3269 0.3315 0.3183 33.17 34.34
1 2 0 33.862 33.750 1.54050 0.1841 0.2232 0.1714 0.2620 3.70 6.48
1 0 2 36.961 36.835 1.54050 0.1841 0.2232 0.1714 0.2620 3.7 3.7
0 3 -1 38.038 37.903 1.54050 0.2501 0.2057 0.3351 0.2419 7.0 7.0
0 3 -2 38.244 38.092 1.54050 0.2501 0.2057 0.3351 0.2419 17.57 12.33
0 2 1 41.303 41.183 1.54050 0.1989 0.2157 0.2218 0.2161 4.77 5.77
3 0 0 41.722 41.625 1.54050 0.1386 0.1590 0.1574 0.1759 3. 3.
3 -1 0 42.919 42.830 1.54050 0.1386 0.1590 0.1574 0.1759 2.82 3.87
0 1 2 43.349 43.220 1.54050 0.1599 0.1430 0.1629 0.1527 5.53 4.73
0 1 -3 43.657 43.501 1.54050 0.2170 0.1415 0.2288 0.1279 4.88 3.00

```

Resultados obtenidos.

```

*****EXPANSION TERMICA*****
*****

```

TITULO DEL TRABAJO: FOSFATO CO ENTRE T=20 y T=200 C

*****PARAMETROS CELDA*****

6.5270 7.2610 6.4900 122.9900 92.0500 93.7300
 0.1541 0.1650 0.1844 56.7474 85.1206 84.2121

****MATRIZ QUE TRANSFORMA H K L EN L1 L2 L3*****

0.153210 0.000000 0.000000
 0.015540 0.165037 0.101096
 0.005484 0.000000 0.154182

****MATRIZ QUE TRANSFORMA L1 L2 L3 EN U V W*****

6.526999 0.000000 0.000000
 -0.472363 6.059229 -3.973001
 -0.232158 0.000000 6.485846

H	K	L	ESPACIADO	INCREMENTO	VARIANZA
---	---	---	-----------	------------	----------

1	0	0	6.489126	0.219474E-02	0.240638E-02
0	0	1	5.424028	0.311201E-02	0.324686E-03
1	-1	1	4.414937	0.326139E-02	0.943568E-03
0	1	1	3.251523	0.276363E-02	0.821526E-04
1	2	-1	3.080586	0.345917E-02	0.457203E-03
1	-1	-1	3.037596	0.216872E-02	0.815095E-04
0	2	0	3.029830	0.299725E-02	0.440820E-03
0	2	-2	2.995730	0.391904E-02	0.388984E-04
1	1	-2	2.940125	0.303133E-02	0.253124E-03
2	-1	1	2.860036	0.272259E-02	0.121265E-03
2	1	-1	2.846006	0.252094E-02	0.119936E-03
1	2	0	2.644909	0.322145E-02	0.358257E-03
1	0	2	2.429950	0.330141E-02	0.428073E-03
0	3	-1	2.363588	0.343010E-02	0.430516E-03
0	3	-2	2.351329	0.384137E-02	0.191375E-03
0	2	1	2.183973	0.278682E-02	0.200858E-03
3	0	0	2.163004	0.222650E-02	0.204929E-03
3	-1	0	2.105409	0.197999E-02	0.174907E-03
0	1	2	2.085515	0.284121E-02	0.864594E-04
0	1	-3	2.071513	0.341129E-02	0.153816E-03

*****COSENOS DIRECTORES*****

L1L1	L2L2	L3L3	L1L3	L2L3	L1L2
0.988428	0.010169	0.001266	0.070761	0.007177	0.200509
0.000000	0.300686	0.699376	0.000000	0.917153	0.000000
0.457532	0.045663	0.496905	0.953625	-0.301267	-0.289085

0.000000	0.748813	0.251328	0.000000	0.867634	0.000000
0.222761	0.567401	0.209834	-0.432402	-0.690102	0.711042
0.216587	0.579430	0.204018	-0.420418	0.687646	-0.708511
0.000000	1.000142	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.146767	0.853360	0.000000	-0.707800	0.000000
0.202910	0.004039	0.792998	-0.802266	0.113185	-0.057254
0.768026	0.008833	0.223100	0.827881	-0.088786	-0.164733
0.760509	0.073132	0.166127	-0.710890	-0.220447	0.471668
0.164208	0.835615	0.000210	0.011756	0.026518	0.740850
0.138601	0.279923	0.581611	0.567845	0.806986	0.393943
0.000000	0.867305	0.132804	0.000000	-0.678768	0.000000
0.000000	0.474379	0.525719	0.000000	-0.998779	0.000000
0.000000	0.886735	0.113386	0.000000	0.634173	0.000000
0.988394	0.010168	0.001266	0.070758	0.007177	0.200501
0.936458	0.062160	0.001200	0.067040	-0.017272	-0.482535
0.000000	0.586547	0.413574	0.000000	0.985049	0.000000
0.000000	0.082019	0.918089	0.000000	0.548818	0.000000

*****MATRIZ A DEL SISTEMA DE ECUACIONES*****

20.1494	0.2073	0.0258	1.4425	0.1463	4.0874	0.0447
0.0000	16.6871	38.8132	0.0000	50.8991	0.0000	0.1727
14.8948	1.4866	16.1766	31.0450	-9.8076	-9.4111	0.1062
0.0000	82.6157	27.7287	0.0000	95.7251	0.0000	0.3049
10.4180	26.5360	9.8134	-20.2224	-32.2744	33.2537	0.1618
23.9899	64.1796	22.5977	-46.5668	76.1660	-78.4771	0.2402
0.0000	47.6355	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1428
0.0000	23.5322	136.8253	0.0000	-113.4866	0.0000	0.6284
12.7538	0.2539	49.8432	-50.4257	7.1141	-3.5986	0.1905
69.7441	0.8022	20.2597	75.1796	-8.0626	-14.9594	0.2472
69.4432	6.6778	15.1693	-64.9125	-20.1294	43.0687	0.2302
8.6756	44.1478	0.0111	0.6211	1.4010	39.1411	0.1702
6.6990	13.5295	28.1108	27.4455	39.0038	19.0403	0.1596
0.0000	41.8001	6.4005	0.0000	-32.7135	0.0000	0.1653
0.0000	34.2912	38.0024	0.0000	-72.1983	0.0000	0.2777
0.0000	62.5676	8.0005	0.0000	44.7469	0.0000	0.1966
69.0444	0.7103	0.0885	4.9428	0.5013	14.0061	0.1555
70.8084	4.7001	0.0907	5.0691	-1.3060	-36.4860	0.1497
0.0000	63.0807	44.4782	0.0000	105.9380	0.0000	0.3056
0.0000	6.6132	74.0260	0.0000	44.2515	0.0000	0.2751

*****VECTOR AT*F = E*****

0.6947E+02 0.1316E+03 0.1795E+03 -0.1105E+02 0.7665E+01 -0.2342E+01

*****MATRIZ DEL SISTEMA DE ECUACIONES NORMALES*****

```

0.2106E+05 0.3221E+04 0.4189E+04 0.1456E+03 -0.3060E+03 -0.8418E+03
0.3221E+04 0.2781E+05 0.1377E+05 -0.3439E+04 0.1648E+05 -0.2069E+04
0.4189E+04 0.1377E+05 0.3479E+05 -0.1951E+04 -0.3277E+04 -0.8947E+03
0.1456E+03 -0.3439E+04 -0.1951E+04 0.1676E+05 -0.1789E+04 -0.6120E+03
-0.3060E+03 0.1648E+05 -0.3277E+04 -0.1789E+04 0.5508E+05 -0.6877E+04
-0.8418E+03 -0.2069E+04 -0.8947E+03 -0.6120E+03 -0.6877E+04 0.1288E+05

```

*****INVERSA DE LA MATRIZ DEL SISTEMA*****

```

0.49141E-04 -0.48343E-05 -0.38403E-05 -0.15596E-05 0.18232E-05 0.30671E-05
-0.48343E-05 0.61721E-04 -0.25386E-04 0.75167E-05 -0.20075E-04 -0.25282E-05
-0.38403E-05 -0.25386E-04 0.40400E-04 0.80214E-06 0.10519E-04 0.41324E-05
-0.15596E-05 0.75167E-05 0.80214E-06 0.61521E-04 0.31977E-06 0.42540E-05
0.18232E-05 -0.20075E-04 0.10519E-04 0.31977E-06 0.26263E-04 0.11661E-04
0.30671E-05 -0.25282E-05 0.41324E-05 0.42540E-05 0.11661E-04 0.84128E-04

```

*****SOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES*****

Alpha11 Alpha22 Alpha33 Alpha13 Alpha23 Alpha12

```

0.11735E-04 0.16671E-04 0.20589E-04 0.18777E-05 -0.25393E-05 0.25970E-05

```

*****INCREMENTO DE DHKL POR UNIDAD DE LONGITUD*****

H K L OBSERVADO CALCULADO DIFERENCIA

```

1  0  0  0.2195E-02  0.2237E-02  -0.4270E-04
0  0  1  0.3112E-02  0.3075E-02   0.3700E-04
1 -1  1  0.3261E-02  0.3270E-02  -0.8527E-05
0  1  1  0.2764E-02  0.2782E-02  -0.1820E-04
1  2 -1  0.3459E-02  0.3452E-02   0.6703E-05
1 -1 -1  0.2169E-02  0.2165E-02   0.4013E-05
0  2  0  0.2997E-02  0.3001E-02  -0.3871E-05
0  2 -2  0.3919E-02  0.3927E-02  -0.7503E-05
1  1 -2  0.3031E-02  0.3030E-02   0.1329E-05
2 -1  1  0.2723E-02  0.2719E-02   0.3558E-05
2  1 -1  0.2521E-02  0.2523E-02  -0.1599E-05
1  2  0  0.3221E-02  0.3193E-02   0.2822E-04
1  0  2  0.3301E-02  0.3295E-02   0.5956E-05
0  3 -1  0.3430E-02  0.3405E-02   0.2515E-04
0  3 -2  0.3841E-02  0.3828E-02   0.1303E-04
0  2  1  0.2787E-02  0.2791E-02  -0.4365E-05
3  0  0  0.2226E-02  0.2237E-02  -0.1086E-04

```


3	-1	0	0.1980E-02	0.1974E-02	0.5938E-05
0	1	2	0.2841E-02	0.2843E-02	-0.1341E-05
0	1	-3	0.3411E-02	0.3398E-02	0.1352E-04

*****MATRIZ VARIANZA-COVARIANZA*****

0.1372E-15	-0.1350E-16	-0.1073E-16	-0.4356E-17	0.5092E-17	0.8566E-17
-0.1350E-16	0.1724E-15	-0.7090E-16	0.2099E-16	-0.5607E-16	-0.7061E-17
-0.1073E-16	-0.7090E-16	0.1128E-15	0.2240E-17	0.2938E-16	0.1154E-16
-0.4356E-17	0.2099E-16	0.2240E-17	0.1718E-15	0.8931E-18	0.1188E-16
0.5092E-17	-0.5607E-16	0.2938E-16	0.8931E-18	0.7335E-16	0.3257E-16
0.8566E-17	-0.7061E-17	0.1154E-16	0.1188E-16	0.3257E-16	0.2350E-15

*****MATRIZ DE CORRELACION*****

1.0000	-0.0878	-0.0862	-0.0284	0.0508	0.0477
-0.0878	1.0000	-0.5084	0.1220	-0.4986	-0.0351
-0.0862	-0.5084	1.0000	0.0161	0.3230	0.0709
-0.0284	0.1220	0.0161	1.0000	0.0080	0.0591
0.0508	-0.4986	0.3230	0.0080	1.0000	0.2481
0.0477	-0.0351	0.0709	0.0591	0.2481	1.0000

AUMENTO DE VOLUMEN DE LA CELDA ENTRE TEMPERATURAS

Temperatura Inicial = 20. Temperatura Final=200.

Aumento de Volumen = 2.2621503 Error = 0.94899209E-03

*****RESIDUOS Y ESTADISTICAS*****

SUMD= 0.57368346E-08 Rw= 0.38464954E-02

Rexp= 3.4174402 Goff= 0.12668600E-05

VALORES PROPIOS (SOLO MONOCLINICO Y TRICLINICO)

0.99028421E-05 0.17220886E-04 0.21871219E-04

*****VECTORES PROPIOS (VECTORES COLUMNAS)*****

0.8673	0.4939	0.0627
-0.4281	0.8041	-0.4124
-0.2541	0.3309	0.9088

ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES DEL CRISTAL

****Vector 1 Vector 2 Vector 3 *****

29.8591	60.4023	86.4061
105.9412	62.7511	147.7296

106.5572 71.7615 25.0416

****ANGULOS ENTRE VECTORES PROPIOS Y EJES RECIPROCOS****

****Vector 1	Vector 2	Vector 3 *****
35.8983	54.2718	86.9576
115.3493	36.4757	114.3583
116.5683	44.1434	57.7333